现代物理基础丛书 32

粉末衍射法测定晶体结构

上册：X射线衍射结构晶体学基础

（第二版）

梁敬魁　编著

科学出版社

《现代物理基础丛书》编委会

现代物理基础丛书　32

粉末衍射法测定晶体结构

上册：X 射线衍射结构晶体学基础

(第二版)

梁敬魁　编著

科 学 出 版 社

北　京

内 容 简 介

晶体结构是了解固体材料性质的重要基础，X射线粉末衍射法是提供有关晶体结构信息的主要方法之一. 本书除了扼要介绍X射线衍射的晶体学基础、化合物结构的晶体化学基本概念、X射线粉末衍射的实验方法，以及衍射线的位置和峰形及强度的测定外，还比较系统全面地论述了粉末衍射图谱的指标化、点阵常数的精确测量、粉末衍射测定新型化合物晶体结构的各种方法及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构、固溶体类型与超结构的测定，以及键价理论在离子晶体结构分析中的应用. 重点阐述粉末衍射结构分析从头计算方法.

本书可供从事X射线晶体学和材料科学的科技工作者，以及高等院校有关专业的师生参考.

图书在版编目(CIP)数据

粉末衍射法测定晶体结构(上册)/梁敬魁编著. —2 版 —北京: 科学出版社, 2011

(现代物理基础丛书)

ISBN 978-7-03-030473-5

Ⅰ. ① 粉… Ⅱ. ① 梁… Ⅲ. ① 粉末衍射法—晶体结构测定 Ⅳ. ① O723

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011) 第 037194 号

责任编辑: 钱 俊 刘延辉 / 责任校对: 刘小梅
责任印制:钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717
http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)
2011 年 3 月第 二 版 印张: 43 1/2
2011 年 3 月第二次印刷 字数: 832 000
印数: 3 001—5 500

定价: **98.00** 元(上、下册)

第二版前言

本书结合著者多年来从事 X 射线粉末衍射工作的实践经验和积累编著而成. 主要阐述 X 射线粉末衍射图谱的指标化、点阵常数的精确测量、粉末衍射法测定新物相的晶体结构的各种方法, 特别是根据粉末衍射数据从头算方法, 以及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构等. 为广大从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生提供参考.

本书第一版于 2003 年 4 月由科学出版社出版, 面世后受到有关科技工作者的欢迎, 早已脱销. 在中国科学院物理研究所饶光辉研究员、陈小龙研究员、中国物理学会 X 射线衍射专业委员会和相图专业委员会的大力支持以及科学出版社刘延辉博士的推动下, 本书得以再版. 再版书主要作了如下更改:

1. 改正了原书第一版中一些书写、印刷的疏漏和错误.

2. 对个别表述不清部分, 作了文字的修改和补充.

3. 增添了部分国内近期利用 X 射线粉末数据、单晶结构分析方法从头算测定新物相晶体结构的研究结果, 以及对非等效本征重叠的衍射强度合理分配方法的探讨.

4. 增加了化合式的索引, 并充实了主题词的索引内容.

本书再版得到黄懋容同志协助仔细校对全书并提出宝贵意见, 王刚同志提供国内近几年应用从头算方法测定新物相晶体结构有关结果, 钱俊同志对本书再版进行了认真的编辑和审定. 借此机会对本书再版付出辛勤劳动和大力支持的同志们表示衷心的感谢.

由于编著者学术水平所限, 再版书虽经再次审校, 可能还难免存在不足和错误,恳请广大读者批评指正.

梁敬魁

2010 年 10 月

第 一 版 序

材料科学是固体物理、固体化学、冶金学、陶瓷学等多学科相互交叉和渗透的结果，是当前的重要研究领域之一. 物质宏观的物理和化学性质与其组成材料的组分和微观晶体结构密切相关. 对物质晶体结构的了解，将有助于在物质内部微观结构、原子水平的基础上，阐明物质各种性能的机制，并为改善材料的性能、探索新型材料和促进材料科学的发展提供重要的科学基础.

测定固体物质晶体结构广泛应用的有效方法是 X 射线单晶结构分析法. 然而，许多固体材料难以或不可能获得满足单晶结构分析所需要的单晶体尺寸和质量. 同时新材料探索初期和通常使用的固体材料，也往往是多晶的形态. 在这种情况下，特别是复合材料、纳米材料等，有关晶体结构的信息实质上主要来自晶体粉末衍射的数据. 近代，由于粉末衍射实验设备条件的改善，大功率 X 射线源和高分辨衍射仪的问世，平行光源、同步辐射光源和中子衍射的应用等，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率，以及近代计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善，且附以物理分析方法的应用，使应用粉末衍射数据测定晶体结构成为可能.

梁敬魁院士大学阶段师从我国著名结构化学家卢嘉锡院士，随后作为前苏联科学院 H. B. Агеев 院士的研究生，从事固体材料基础研究工作，获苏联科学院技术科学副博士学位. 回国后，他在中国科学院物理研究所作为我国第一代晶体学家陆学善院士的助手，开展 X 射线晶体学的研究工作. 他在晶体结构化学、材料科学和 X 射线晶体学方面具有广泛和深厚的基础. 特别是在粉末衍射法测定晶体结构和点阵常数的精确测量方面具有较高的造诣. 曾在国内外重要学术杂志发表有关金属合金体系、无机盐体系、氧化物体系等的合成，相关系和晶体结构的论文、综述等 300 余篇. 著有《相图与相结构》（上、下册）和《高 T_c 氧化物超导体系相关系和晶体结构》. 本书是在《相图与相结构》（下册）的基础上，结合他 40 余年从事 X 射线粉末衍射工作实践经验和积累，以及国际上新近 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的发展概况和进展编著而成的，具有特色.

本书内容丰富，层次清晰，叙述深入浅出，理论联系实际，基本概念阐述清楚，实验方法介绍具体详细，引用文献充分，所选用的实例很多是作者本人研究工作的结果. 这是一部具有较高学术水平和实用价值的好书. 目前我国进口大量粉末衍射仪，但它们主要被用于进行物相鉴定和部分用于测定已知晶体结构的材料的点阵常数工作，用于开展晶体结构分析工作的却很少. 本书的出版为有效地

开展粉末衍射法测定晶体结构和推动材料科学基础研究工作的发展必将起到积极的促进作用.

本书对从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生来说，他们无疑将会从本书中获得益处.

中国科学院院士
梁栋材
2002 年春

第一版前言

材料是人类文明的物质基础和重要支柱，材料性能的优劣直接影响国民经济、国防建设的发展和科学技术进步的深度和广度. 材料科学是固体物理、固体化学、物理化学、冶金学、陶瓷学、有机化学等多学科相互交叉和渗透的结果，它是发展新型材料、提高材料性能、降低材料生产成本和合理使用现有材料的基础. 材料的性能很大程度上取决其微观结构，1895 年伦琴发现 X 射线，随后劳厄以及布拉格父子等对其性质和应用的进一步研究，使之成为研究微观结构的重要方法.

根据 X 射线与物质的相互作用，在材料科学中形成了广泛应用的三个主要分析领域：利用不同元素对 X 射线的不同吸收效应，用以检查、发现物体内部的缺陷及其形态的 X 射线透视学；利用高能 X 射线来撞击物质时，会激发出相应于物体中所含元素的特征 X 射线，根据激发出 X 射线的波长和强度，用以测定材料的化学组成和含量的 X 射线荧光光谱术；由于 X 射线的波长与晶体中的原子间距属同一数量级，应用 X 射线在晶态和非晶态物质中的衍射和散射效应，进行物质结构分析的 X 射线衍射术. 基于 X 射线分析技术研究物质的非破坏性，对物质微观结构和缺陷的灵敏性，以及对组分、结构和缺陷等参数的单一对应性和可定量测定性，使其在材料科学中得到了广泛应用. 它对改善材料的性能，促进材料科学的发展起到了重要的作用.

物质的宏观物理和化学性质与其微观的晶体结构密切相关，晶体结构是研究固体物性理论的基础. 广泛应用的测定晶体结构主要的有效方法是 X 射线单晶结构分析法，然而由于晶体中孪生等缺陷的存在，许多固体材料有时难以获得满足单晶结构分析所需要的晶体的尺寸和质量，而且获得完整、理想的单晶也是一件很费精力和时间的工作. 同时在新型材料的研制过程中，通常新型材料的发现，以及常用的固体材料亦多属于多晶状态，为加速研究工作的进展，以及复合材料和纳米材料等都只能在多晶状态下进行研究和测定其晶体结构. 因此，X 射线粉末衍射法成为提供固体物质结构信息重要手段，并在实际工作中得到广泛的应用.

X 射线粉末衍射提供了了解物质不完整性的衍射线峰形，测定点阵常数的衍射位置以及用以计算结构振幅（或原子位置）的衍射强度. 粉末衍射将单晶体的三维衍射重叠为一维的衍射图谱，丢失了大量的结构信息. 粉末衍射法研究晶体结构的主要困难是衍射线的重叠，特别是低对称性、单胞体积大的晶体，除了由

于结构本征的同一面间距值的重叠外，还存在着大量特别是高衍射角位置晶面间距值相近的衍射线的重叠. 这在早期干扰了粉末衍射法在研究晶体结构方面的应用. 从20世纪80年代后期开始，由于近代实验设备条件的改善，大功率X射线源、高分辨X射线衍射仪的问世，同步辐射源和中子衍射的应用，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率和衍射数据的完整性，以及计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善，近代物理方法，例如红外和Raman光谱、Mössbauer谱、二次谐波和压电性能测量等辅助手段的应用，使粉末衍射法测定比较复杂的晶体结构成为可能. 例如，目前已有可能应用X射线衍射、同步辐射与中子衍射相结合收集粉末衍射数据，用从头计算法测定单胞体积为2500$\mathrm{\AA}^3$，200个原子参数的化合物的晶体结构.

本书是根据编著者在多年从事X射线粉末衍射对固体功能材料相图、相变和晶体结构研究工作经验积累以及拙著《相图与相结构》(下册) 一书有关内容的基础上，结合新近国际上对X射线粉末衍射法测定晶体结构的概况和进展，撰写而成的. 本书着重实用性和对基本概念的介绍，力图做到理论联系实际，比较系统、全面地介绍粉末衍射法测定晶体结构的相关的理论基础，实验方法和实际应用. 全书分九章阐述：第一、二两章主要论述结构分析的晶体学基础和化合物晶体结构的基本概念. 第三、四两章介绍X射线粉末衍射各种主要的实验方法和衍射数据的收集和处理. 以下五章分别介绍粉末衍射图谱的指标化，晶体点阵常数的精确测量、粉末衍射法测定新型化合物晶体结构各种方法，重点讨论粉末衍射图谱重叠峰的分离和应用粉末衍射数据、单晶结构分析方法和从头计算法测定晶体结构. 随后介绍固溶体结构与超结构的测定，以及里特沃尔德 (Rietveld) 法修正晶体结构和键价理论. 本书既可供从事X射线晶体学和材料科学研究的科技工作者参考，也可作为高等院校有关专业师生，特别是研究生的教学参考书和教学用书.

本书承蒙梁栋材院士撰写序言. 在编写过程中，中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心领导王恩哥等教授、《物理学报》编辑部主任章志英编审给予了大力支持和帮忙，陈小龙、饶光辉、古元新等同志与编著者进行了有益讨论，并提出了建议，黄懋容同志协助校阅全书和提出了宝贵意见，科学出版社李义发编审对本书稿进行了认真编辑与审定. 此外，还要特别指出的是，本书得以顺利出版，与中国科学院出版基金委员会和中国科学院物理研究所的及时资助是分不开的. 借此机会，对他们付出的辛勤劳动和大力支持表示衷心的感谢.

由于编著者学术水平所限，且参考资料很多，难以全面概括，书中不足和错误之处在所难免，恳请广大读者批评指正.

梁敬魁

2002年2月

目　录

第一章　X 射线衍射的晶体学基础

有关晶体学的基本理论,已有许多专著论述,例如参考文献[1]～[19]. 本章仅就有关 X 射线衍射方面的晶体学知识,作重点介绍.

§1.1　晶体的基本特征

任何物质均由原子、离子或分子所组成. 晶体有别于非晶物质,它的内部所含原子、离子或分子具有严格的三维有规则的周期性排列. 在不同物质的晶体内,原子、离子或分子的排列方式是各不相同和丰富多样的,因此呈现出各种不同的性质. 但千差万别的不同晶体都有一个共同基本点,这就是它们内部都具有在三维空间排列上的周期性,即一定数量和一定种类的原子、离子、分子或分子集团在空间排列上每隔一定距离重复出现,呈现三维空间的周期性. 这是晶体与其他非晶形态物质的最主要区别,也是晶体具有各种不同特性的根本原因.

晶体除了内部物质点作周期性的排列外,还具有其他一些基本性质. 例如:

1. 对称性　晶体的宏观外形或内部微观结构都具有自身特有的对称性. 晶体对称性是由其周期性所决定的.

2. 均一性　由于在晶体结构中任一物质点在三维空间都是周期性重复,因而在晶体的不同部位取足够大的一块体积时,它们内部物质点的性质和排列方式都是相同的,其性质也是相同的.

3. 各向异性　在晶体结构中,各物质点在不同的方向的排列方式是不同的,因而在不同的方向上,其性质不相同. 例如石墨在平行于 z 轴和垂直于 z 轴的物理和力学性能存在很大的差别.

4. 封闭性　晶体的封闭性指晶体具有自发地形成封闭的几何多面体外形. 并以此范围封闭着晶体本身. 氯化纳在理想的生长环境,它可以结晶成一个完整无色透明的立方体,这种立方体由六个正方平面互相连接组成的有限封闭空间. 晶体表面的每一个平面称为晶面,两个晶面之间所连接的直线称为晶棱,由多个晶面组成的有限封闭体称为晶体多面体.

5. 自由能最小　根据热力学原理,任何物质,包括晶体在内,在平衡条件下,稳定存在的是自由能最小的物相. 对于化学组分相同的物质,在不同的外界热力学条件(温度、压力等)下,可能出现具有不同结构的物相. 然而,其稳定存在的物相都相应于该热力学条件下自由能最小的物相.

§1.2　晶体的宏观对称元素

由于晶体内部原子、离子或分子排列方式不同,晶体的外形也各不相同,并具有对称性,即经过适当的操作后,图形可以完全复原. 这种使图形保持不变的操作称为对称操作. 在对称操作中始终保持不变的点、平面或轴线被称为对称元素. 对众多晶体的研究已经证明,宏观晶体的对称元素是非常简单,且数目不多,总共有对称中心、对称面、旋转对称轴以及它们组合的旋转反演对称轴和旋转反映对称轴.

1.2.1　对称中心

国际符号为 $\bar{1}$,习惯记号为 C.

对称中心是通过它的反演对称操作使图像复原的一种对称元素. 图 1.1 是平行六面体,其中心点 C 即为这一图形的对称中心. 每个晶面都以反演对称操作与另一个平行晶面匹配成对. 例如图 1.1 中 $ABDE$ 上的任一点与 C 连接并延长相同距离,其结果可以在相反的方向得到 $A'B'D'E'$,使图像复原,C 即为对称中心.

设对称中心在任意坐标系的坐标原点上 $\bar{1}(000)$,任一点坐标为 (x,y,z),经对称中心操作后,则其等效点为

$$x,y,z \xrightarrow{\bar{1}(000)} \bar{x},\bar{y},\bar{z}$$

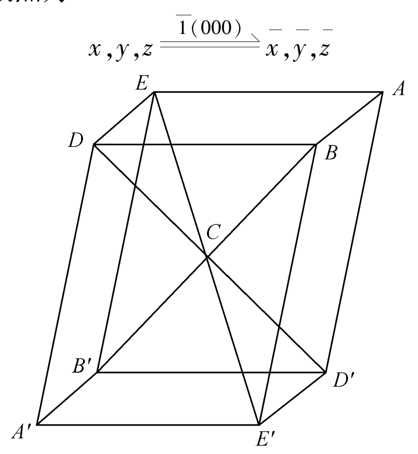


图 1.1　具有对称中心的六面体

1.2.2　对称面(反映面)

国际符号为 m,习惯记号为 P.

对称面的对称操作是反映对称操作,对称面的一侧与另一侧成反映位置或镜

面像位置．对称图形中的任一点作为初始点向对称面作垂直线，并向对称面的另一方延伸等距离的点，此点与初始点的性质完全相同．

在直角坐标系中，有

（1）与 x 轴垂直的对称面 $m(0,y,z)$，其等效点

$$x,y,z \xrightarrow{m(0yz)} \bar{x},y,z$$

（2）与 y 轴垂直的对称面 $m(x,0,z)$，其等效点

$$x,y,z \xrightarrow{m(x0z)} x,\bar{y},z$$

（3）与 z 轴垂直的对称面 $m(x,y,0)$，其等效点

$$x,y,z \xrightarrow{m(xy0)} x,y,\bar{z}$$

对于一个晶体最多可能具有九个对称面，即立方体的三个平行于立方体表面的对称面[见图1.2(a)]，以及六个通过立方体对立棱的对称面[见图1.2(b)，(c)和(d)]．对称面总是平行于可能的晶面，而它们的法线总是平行于两个晶面的交线．

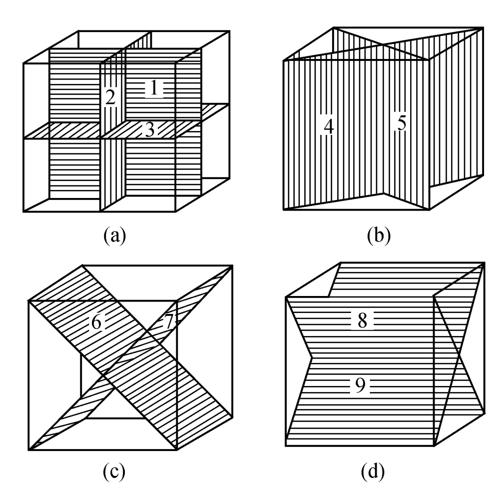


图1.2　立方体的九个对称面

1.2.3　旋转对称轴（对称轴）

旋转对称轴的对称操作是绕轴旋转的对称操作．当假想晶体中以一条直线为轴而旋转晶体时，使晶体能够恢复原始的状态，这条假想直线或方向就是旋转对称轴．旋转一周即360°，晶体能够出现恢复原始相同状态的次数 n，称该旋转轴为 n 次旋转对称轴．$n=\dfrac{360}{\alpha}$，α 为恢复与原始相同状态所旋转的角度．

（1）一次旋转对称轴（$n=1,\alpha=360°$）．国际符号为1，习惯记号为 L_1．

一次旋转对称轴的操作就是自身对称操作,实际上什么操作也没有进行,这是晶体中实际存在的一种最低对称性的对称元素,它没有对称等效.

(2) 二次旋转对称轴($n=2,\alpha=180°$). 国际符号为 2,习惯记号为 L_2.

二次旋转对称轴与坐标系中的 z 轴重合,且与 x 轴和 y 轴垂直,其坐标为 $2(00z)$. 一般等效点为

$$x,y,z \xrightarrow{2(00z)} \bar{x},\bar{y},z$$

二次旋转对称轴与坐标系中的 y 轴重合,且与 x 轴和 z 轴垂直,其坐标为 $2(0y0)$. 一般等效点为

$$x,y,z \xrightarrow{2(0y0)} \bar{x},y,\bar{z}$$

二次旋转对称轴与坐标系中的 x 轴重合,且与 y 轴和 z 轴垂直,其坐标为 $2(x00)$. 一般等效点为

$$x,y,z \xrightarrow{2(x00)} x,\bar{y},\bar{z}$$

(3) 三次旋转对称轴($n=3,\alpha=120°$). 国际符号为 3,习惯记号为 L_3.

在几何晶体学中,符合三次旋转轴特性的坐标系有如下两类:

(i) H 取向坐标系:z 轴与 x 轴和 y 轴垂直,而 x 轴与 y 轴的单位轴长相等,且相交为 120°,三次旋转轴与 z 轴重合,其坐标为 $3(00z)$,一般位置的等效点系为 (x,y,z);$(\bar{y},x-y,z)$;$(\bar{x}+y,\bar{x},z)$.

(ii) R 取向坐标系:x 轴、y 轴、z 轴的单位轴长和它们之间的夹角均相等的等轴坐标系. 三次旋转轴通过原点与 3 个坐标轴的夹角相等,其坐标为 $3(xxx)$,一般位置的等效点系:(x,y,z);(y,z,x);(z,x,y).

(4) 四次旋转对称轴($n=4,\alpha=90°$). 国际符号为 4,习惯记号为 L_4.

在几何晶体学中,符合四次旋转轴特性的坐标系必须是直角坐标系,四次旋转轴与 z 轴重合,x 轴与 y 轴的单位长度相等,其坐标为 $4(00z)$. 一般位置的等效点系:(x,y,z);$(\bar{y},x,z)$;$(\bar{x},\bar{y},z)$;$(y,\bar{x},z)$,四次旋转轴包含有二次旋转轴的对称性.

(5) 六次旋转对称轴($n=6,\alpha=60°$). 国际符号为 6,习惯记号为 L_6.

在几何晶体学中,符合六次旋转轴特征的坐标系必须是三次旋转轴的 H 取向坐标系. 六次旋转轴与 z 轴重合,其坐标为 $6(00z)$. 一般位置的等效点系:(x,y,z);$(\bar{x},\bar{y},z)$;$(x-y,x,z)$;$(\bar{x}+y,\bar{x},z)$;$(\bar{y},x-y,z)$;$(y,\bar{x}+y,z)$,六次旋转轴同时包含有二次旋转轴和三次旋转轴的对称性.

一条对称轴总是垂直于某一可能的晶面,同时又总是平行于两个相邻晶面相交所形成的晶棱. 一个立方体具有可能的四种旋转对称轴(除自身对称操作外)中的三种,如图 1.3 所示. 一个立方体具有六条二次轴[见图 1.3(a)],四条三次轴[见图 1.3(b)]和三条四次轴[见图 1.3(c)].

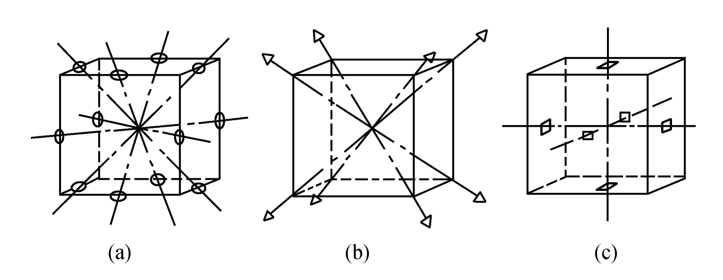


图 1.3　一个立方体的六条二次轴(a),四条三次轴(b)以及三条四次轴(c)

1.2.4　五次和高于六次的旋转对称轴不可能存在

晶体的对称图形,由于受到空间点阵周期规律的制约,旋转对称轴的轴次 n 将是有限的,除一次轴自身对称操作外,只可能有二次轴、三次轴、四次轴和六次轴等四种旋转对称轴.

如图 1.4 所示,设有一旋转角为 α 的旋转对称轴通过 A 阵点并垂直于纸面,B 为另一点阵点,由于每个点阵点的周围环境都相同,当逆时针方向绕 A 转动 α 角,由 B 得等效点 C,而且 $AC=AB$,同样顺时针方向绕 B 转动同样角度 α,由 A 得等效点 D,而且 $BD=AB$,A、B、C、D 为等同的点阵点. 连接 CD,它平行于 AB 的连线,过 A 和 B 分别作 CD 的垂线 AE 和 BF,由于在空间点阵中相互平行的行列,点阵点间的距离必定相等,因此

$$\overline{CD} = m \cdot \overline{AB}$$

其中 m 为整数

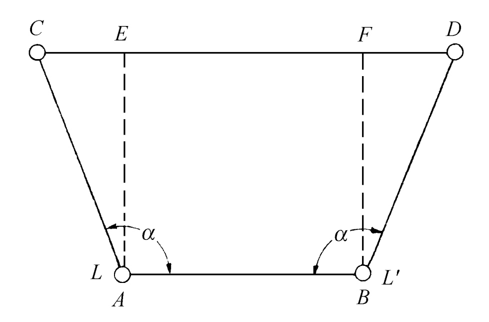


图 1.4　晶体结构中对称轴轴次的限制

从图 1.4 可见

$$\overline{CD} = \overline{AB} + 2\cos(180° - \alpha)\ \overline{AB} = m \cdot \overline{AB}$$
$$\cos(180° - \alpha) = (m-1)/2$$

由于 $\cos(180°-\alpha)$ 的绝对值总是≤1,所以 $\left|\frac{m-1}{2}\right| \leq 1$,按照这个限制条件可得

到的不同 m 值和 α 值，见表 1.1.

表 1.1　旋转角和旋转轴轴次的可能值

m	3	2	1	0	−1
$\cos(180° - \alpha)$	1	1/2	0	−1/2	−1
$(180° - \alpha)$	0°	60°	90°	120°	180°
α	180°	120°	90°	60°	0°(360°)
n	2	3	4	6	1 *

* 对称自身.

1.2.5　旋转反演对称轴

旋转反演对称轴（旋转反演轴或反演轴）是由转动一个确定的角度，再加上通过转动轴上的一点（在宏观对称中它位于坐标的原点）的反演构成的.

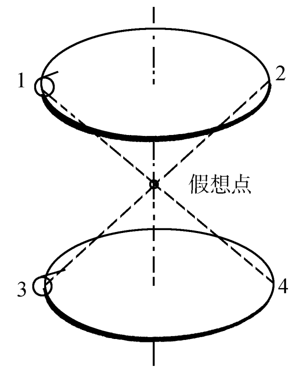


图 1.5　二次旋转反演轴

（1）一次旋转反演轴等价于对称中心的作用.

（2）二次旋转反演轴如图 1.5 所示. 点 1 绕二次轴旋转 180°，达到点 2 位置，再以轴上假想点（坐标原点）实施反演操作，得点 3，继续同样操作，经点 4 又回复到点 1 位置. 因此，二次旋转反演轴等价于垂直于它的一个对称面 m 的作用.

（3）三次旋转反演轴 $\bar{3} = 3 + \bar{1}$，如图 1.6 所示. 图中打“○”和“+”分别为位于图面之上部和下部，它相当于三次旋转轴和对称中心的复合，它的国际符号为 $\bar{3}$ 或习惯用 $L_{\bar{3}}$ 表示.

在 H 取向的坐标系中，三次旋转反演对称轴与 z 轴重合，其坐标为 $\bar{3}(00z)$，一般位置的等效点系：(x,y,z)；$(x-y,x,\bar{z})$；$(\bar{y},x-y,z)$；$(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$；$(\bar{x}+y,\bar{x},z)$；$(y,\bar{x}+y,\bar{z})$.

（4）四次旋转反演轴如图 1.7 所示. 图 1.7 中的垂直轴是一个四次旋转反演轴. 上面的晶面 p 和 p_1 绕该轴转动 90°，再加上绕晶体中心点的一个反演操作，就分别和下边的晶面 p' 和 p'_1 相重合，上述的两个操作不管先做哪一个都没有差别，其结果是相同的. 四次旋转反演也是一个正常的二次旋转轴，但和这个轴相关的对称性高于一个简单的二次旋转轴，并低于一个二次旋转轴加上一个对称中心或一个二次旋转轴加上一个垂直于它的对称面. 国际符号为 $\bar{4}$ 或习惯用 $L_{\bar{4}}$ 表示.

四次旋转反演轴与 z 轴重合，其坐标为 $\bar{4}(00z)$，一般位置的等效点系：(x,y,z)；$(\bar{y},x,\bar{z})$；$(\bar{x},\bar{y},z)$；$(y,\bar{x},\bar{z})$.

（5）六次旋转反演轴 $\bar{6} = 6 + \bar{1}$，如图 1.8 所示. 在 H 取向的坐标系中，六次旋

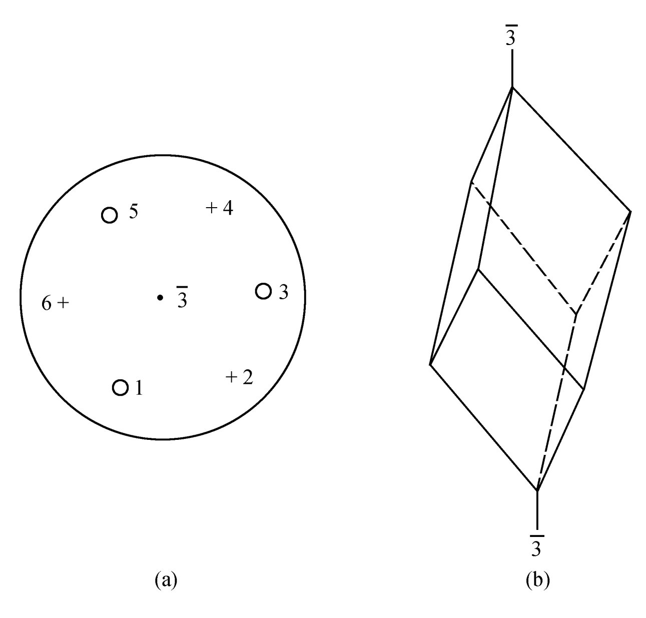


图 1.6　三次旋转反演轴 $\bar{3}$(或 $L_{\bar{3}}$)

(a)垂直图面的操作投影;(b)立体对称图

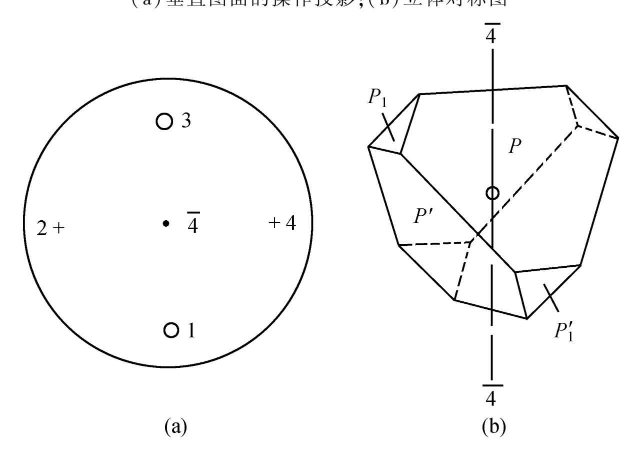


图 1.7　四次旋转反演轴 $\bar{4}$

(a)垂直图面的操作投影;(b)立体对称图

转反演轴与 z 轴重合,并垂直于 x-y 平面. 其水平投影图见图 1.8(a). 点 1(在图面上部)经旋转 60°后落到 a 的位置,而后经中心反演得点 2(在图面下部),从点 2 经辅助点 b 的帮助得点 3(在图面上部),从点 3 借助 c 得点 4(在图面下部),…经同样操作得到点 5(在图面上部)和点 6(在图面下部). 必须指出,六次旋转反演轴既不含有六次旋转轴,也不含有对称中心,它实质上是一个三次旋转反映轴,即

由一个三次旋转轴加上垂直它的一个对称面,国际号为 $\bar{6}$ 或习惯用 $L_{\bar{6}}$ 表示. $\bar{6}=3+m$,六次旋转反演轴的坐标为 $\bar{6}(00z)$.

一般位置的等效点系:(x,y,z);$(\bar{y},x-y,z)$;$(\bar{x}+y,\bar{x},z)$;$(x,y,\bar{z})$;$(\bar{y},x-y,\bar{z})$;$(\bar{x}+y,\bar{x},\bar{z})$.

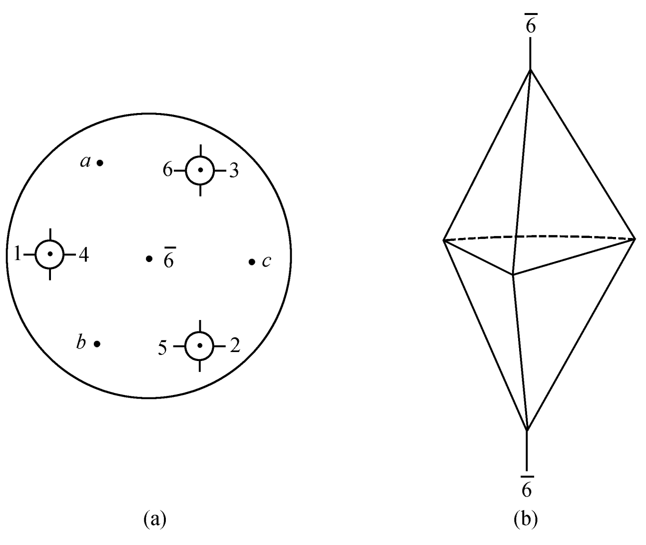


图 1.8　六次旋转反演轴 $\bar{6}$(或 $L_{\bar{6}}$)

(a)垂直图面的操作投影;(b)立体对称图

1.2.6　旋转反映轴

旋转反映轴的对称操作是绕 n 次对称轴旋转后,再经与此旋转轴垂直、并通过坐标系原点的一个假想平面施行反映操作后的一种复合对称操作.

1. 一次旋转反映轴　对称图形中的独立部分绕轴旋转 360°后,经垂直于此对称轴的平面实施反映对称操作之后,与另一独立部分重合,实际上就是一种反映对称操作,即对称面 m(或 P)的操作,它不是一种新的对称元素.

2. 二次旋转反映轴　对称图形中的独立部分绕二次对称轴旋转 180°后,经反映与另一独立部分重合,实际上它相当于对称中心 $\bar{1}$(或 C)的操作,它不是新的对称元素.

3. 三次旋转反映轴　如图 1.8(a)所示,对称图形中独立部分初始位置 1(在图面上方)绕轴逆时针旋转 120°,经位置 2 并实施反映操作,获得位于 5(在图面下方)的另一等效部分,继续进行同样操作,经 6 到 3(在图面上方)等效部分,经 1 到 4(在图面下方),经 5 到 2(在图面上方),经 3 到 6(在图面下方),经 4 回复到位置 1 的独立部分,很显然三次旋转反映轴与上述六次旋转反演轴对称操作结果相同,按国际习惯,统一用 $\bar{6}$($L_{\bar{6}}$)表示.

4. 四次旋转反映轴　见图 1.7(a),"○"在图面上方,"+"在图面下方. 在对称图形中,独立部分初始位置 1 绕轴顺时针旋转 90°,经假想平面反映获得位置 2 的等效部分,继续同样操作到位置 3 和 4 随后回复到位置 1 的独立部分,四次旋转反映轴操作的结果与上述的四次旋转反演轴 $\bar{4}$(或 $L_{\bar{4}}$)相同,不具有新的对称操作,按国际习惯统一用 $\bar{4}$($L_{\bar{4}}$)表示.

5. 六次旋转反映轴　如图 1.6(a)所示,"○"和"+"分别表示在图面的上方和下方. 位置 1 的独立部分绕六次旋转反映轴逆时针转动 60°,经假想平面反映,得位于 2 的等效部分,继续同样操作,可依次获得位于 3、4、5 和 6,并回复到原始位置 1 的独立部分,六次旋转反映轴操作与三次旋转反演轴 $\bar{3}$(或 $L_{\bar{3}}$)操作结果相同,并非新的对称元素. 按国际习惯统一用 $\bar{3}$(或 $L_{\bar{3}}$)表示.

1.2.7　宏观对称元素的图示

在几何晶体学中,实际上存在有上述 10 种宏观对称元素,它们的图示见表 1.2.

表 1.2　宏观对称元素图示

对称元素名称	符号	图示	
		垂直于图面	平行于图面
对称中心	$C(=\bar{1})$	C · ∘	C · ∘
对称面	$P(=m)$	‖ // ═	◎
一次旋转轴*	$L_1(=1)$		
二次旋转轴	$L_2(=2)$	⬮	⬮—⬮
三次旋转轴	$L_3(=3)$	▲	▲—▲
四次旋转轴	$L_4(=4)$	■	■—■
六次旋转轴	$L_6(=6)$	⬢	⬢—⬢
三次旋转反演轴	$L_{\bar{3}}(=\bar{3})$		
四次旋转反演轴	$L_{\bar{4}}(=\bar{4})$		
六次旋转反演轴	$L_{\bar{6}}(=\bar{6})$		

* 对称自身.

§1.3　宏观对称元素的组合定理

定理 1　两个对称面的交角为 α,经这两个对称面依次反射,则等价于以两个对称面的交线为轴,旋转 2α 角度的操作,即旋转 2α 角图像复原,如图 1.9 所示. 垂直

于图面有两个镜面Ⅰ和Ⅱ,它们之间的交角为 α,点 A 经镜面Ⅰ反射之后得 B 点,B 点经镜面Ⅱ反射后得到 C 点. 直角三角形 $\triangle AO\text{I} \equiv \triangle \text{I}OB$, $\triangle BO\text{II} \equiv \triangle \text{II}OC$, $\angle AO\text{I} = \angle \text{I}OB$, $\angle BO\text{II} = \angle \text{II}OC$, $\angle \text{I}O\text{II} = \alpha$,所以 $\angle AOC = 2\alpha$. $OA = OB$, $OB = OC$ 所以 $OA = OC$. 也就是说,A 点经交角为 α 的两镜面Ⅰ与Ⅱ依次反射,相当于绕 O 旋转 2α 角的操作的结果.

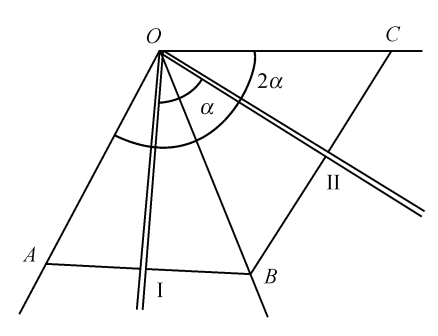


图 1.9　两个对称面的反射相当于交线为旋转轴的操作

它的逆定理也是成立的,即绕某轴旋转 2α 角等价于相交在这个轴上的两个镜面,其交角为 α 的作用.

从这个定理可作出若干重要的结论. 例如,两个对称面直角相交,相当于绕其交线旋转 180°的操作,即这两个对称面的交线是二次旋转轴 2(或 L_2). 如两对称面相交 45°,则其交线为四次旋转轴 4(或 L_4).

定理 2　如有一对称面垂直于偶次旋转轴,则对称面与旋转轴的交点为对称中心,如图 1.10 所示.

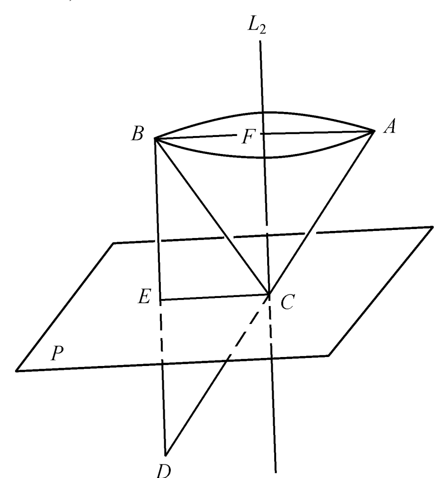


图 1.10　对称面与二次轴垂直相交产生对称中心

点 A 经二次旋转轴操作得 B 点,随后经对称面反射得 D 点,点 C 是二次旋转轴与对称面的交点. 连接 CA, CB, CD 和 CE,如要证明 C 点是对称中心,则必须证明 A, C, D 在一条直线上,并且 $AC = CD$. 从图 1.10 可见,$\triangle DEC$, $\triangle ECB$, $\triangle BCF$ 和 $\triangle FCA$ 彼此相等,即 $AC = CD$. 由于旋转轴与对称面垂直,$\angle ECF$ 为直角,$\angle ECF = \angle ECB + \angle BCF$,且 $\angle ECD = \angle ECB$, $\angle BCF = \angle FCA$,所以 $\angle ACD = 2\angle ECF = 180°$,即 A, C, D 共线.

同样也可证明,偶次旋转轴 + 对称中心,则必定有一通过对称中心且垂直于偶

次旋转轴的对称面;对称面上如有一对称中心,则必定有通过对称中心垂直于对称面的偶次对称轴存在.

定理 3　两个相交旋转轴的组合,则通过交点还存在另一旋转轴,后者的对称操作等于前二者之和.

设有相交的两旋转轴Ⅰ和Ⅱ,Ⅰ轴与Ⅱ轴的旋转角分别为 2α 和 2β. 根据定理 1,旋转轴等价于相交于该轴其交角为旋转角度的 1/2 的两个镜面的作用. 如果镜面 G 为通过轴Ⅰ和轴Ⅱ的公共平面,镜面 A 通过轴Ⅰ并与 G 面相交,其交角为 α. 镜面 B 通过轴Ⅱ,与 G 面的交角为 β. 旋转轴Ⅰ的作用相当于镜面 A + 镜面 G 的作用. 旋转轴Ⅱ的作用等价于镜面 G + 镜面 B 的作用. 因此,旋转轴Ⅰ与旋转轴Ⅱ的组合等价于镜面 A + 镜面 G + 镜面 G + 镜面 B 的作用. 在同一镜面 G 连续反映两次等价于不存在这一镜面 G. 旋转轴Ⅰ与Ⅱ的组合实际上等于镜面 A 和镜面 B 组合的作用. 如果平面 A 与平面 B 的交角为 γ,两个平面的交线即为旋转角为 2γ 的旋转轴. 因此,两个旋转轴相交必然产生通过其交点的第三个旋转轴.

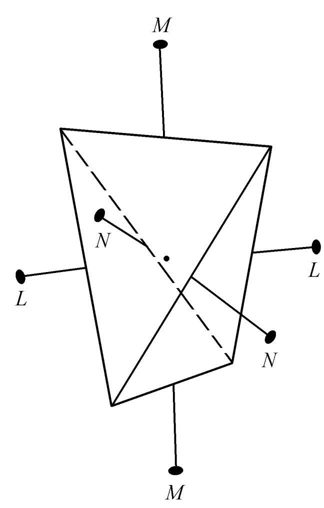


图 1.11　两个二次轴垂直相交产生垂直于它们的第三个二次轴

例如,两个二次旋转轴成直角相交,则第三个轴将为二次旋转轴, 它通过交点并与前两个二次轴相垂直,如图 1.11 所示. 如果两个二次轴相交为 60°,45°,30°时,则垂直于它们,且通过交点的将相应为三次、四次和六次旋转轴.

定理 4　若一个对称面 P 通过 n 次旋转对称轴 L_n,则必有 n 个对称面 P 通过 n 次旋转轴 L_n.

(1) 当 n 为奇数时,利用 L_n 的旋转操作即可引导出相互交成 $2\pi/n$ 角度的 n 个对称面 P,图 1.12 为 $n=3$ 的图示.

(2) 当 n 为偶数时,由于 L_n 的对称作用,能引导出 $n/2$ 个交成 $2\pi/n$ 角度的对称面 P. 根据定理 1,旋转轴 $L_n(\alpha=2\pi/n)$ 的作用可用两个交成 $\pi/2$ 角度的对称面来代替,因而在已引导出的交成 $2\pi/n$ 的两个对称面 P 之间还将存在一个与它们交成 π/n 的对称面,再经 L_n 对称轴的旋转,即可导出 n 个通过 L_n 的对称面.

图 1.13 是 $n=4$ 的示例,一个通过四次轴的对称面 P_1,经 L_4 旋转轴的操作,衍生出对称面 P_2,四次轴可用两个相交 45°的对称面来代替,从而导出了在 P_1 和 P_2 之间还存在有一对称面 P_3,再通过四次轴的操作,导出了 P_4.

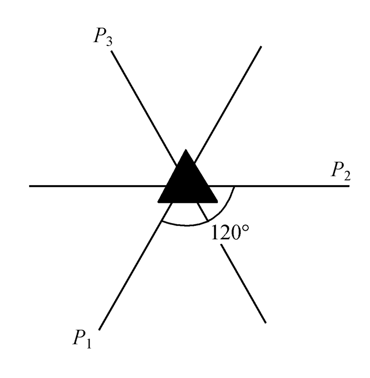


图 1.12　一个对称面 P_1 通过 $n=3$ 的旋转轴导出 P_2 和 P_3 的图示

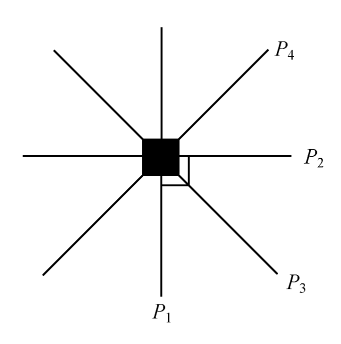


图 1.13　一个对称面 P_1 通过 $n=4$ 的旋转轴导出 P_2, P_3, P_4 的图示

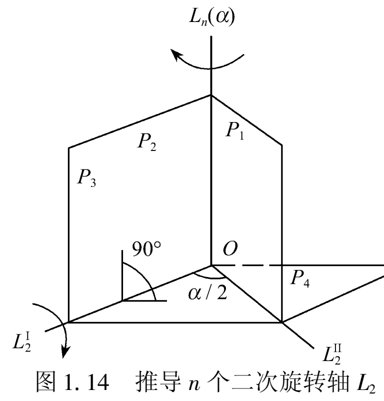


图 1.14　推导 n 个二次旋转轴 L_2 垂直于 L_n 的图示

定理 5　如有一个二次旋转轴 $L_2(\alpha=\pi)$ 垂直于 n 次旋转轴 $L_n\left(\alpha=\frac{2\pi}{n}\right)$，则必有 n 个 L_2 垂直于 $L_n(\alpha)$.

如图 1.14 所示，根据定理 1，$L_n(\alpha)$ 可用交成 $\alpha/2$ 的 P_1 和 P_2 代替，垂直于 $L_n(\alpha)$ 的 $L_2^{\text{I}}(\pi)$ 可用相交成 $\pi/2$ 的 P_3 和 P_4 代替.

由于 $L_2^{\text{I}}\perp L_n$，故可设 P_2 与 P_3 重合，此两个对称面的作用相互抵消，剩下的 P_1 和 P_4 相交成 90°，根据定理 1，P_1 和 P_4 的交线是另一条二次旋转轴 L_2^{II}. 根据定理 1，L_2^{I} 和 L_2^{II} 交成 $\alpha/2$，再利用 $L_n(\alpha)$ 的旋转操作就可引导出垂直于 L_n 的 n 个二次轴 L_2.

§1.4　32 个晶体类型、点群和晶系

1.4.1　32 个晶体类型的推导

晶体类型简称晶类. 32 个晶体类型可根据晶体对称元素的组合定理推导而得，首先将晶体分成两类：一类是只含有一个或不含高次对称轴（三次或更高次的旋转轴）的晶类；另一类是含有若干个高次对称轴的晶类.

1. 至多含一个高次旋转轴的晶类　只含有一个或不含高次旋转轴的晶类共有 27 种，见表 1.3.

表 1.3　至多含一个高次旋转轴的晶类

1	2	3	4	5
	$+C$	$+\parallel P$	$+\perp L_2$	$+L_2PC$
L_1	C[a]	P	(L_2)	(L_2PC)
L_2	L_2PC[b]	L_22P	$3L_2$[g]	$3L_23PC$
L_3	–[c]	L_33P	L_33L_2[g]	–[c]
L_4	L_4PC[b]	L_44P	L_44L_2[g]	L_44L_25PC
L_6	L_6PC[b]	L_66P	L_66L_2[g]	L_66L_27PC
$L_{\bar{3}}(L_3C)$	$(L_{\bar{3}}C)$	$L_{\bar{3}}3L_23PC$[e]	$(L_{\bar{3}}3L_23PC)$	$(L_{\bar{3}}3L_23PC)$
$L_{\bar{4}}$	–[d]	$L_{\bar{4}}2L_22P$[e]	$(L_{\bar{4}}2L_22P)$	–[d]
$L_{\bar{6}}(L_3P)$	–[d]	$L_{\bar{6}}3L_23P$ $=L_33L_24P$[f]	$(L_{\bar{6}}3L_23P)$	–[d]

表 1.3 第 1 列为晶体中可能存在的 8 种对称轴. 其中反演旋转轴 $\bar{3}(L_{\bar{3}})$ 含有对称中心,$\bar{6}(L_{\bar{6}})$ 含有垂直于它的对称面. 在其符号旁加上相应的等价对称元素 L_3C 和 L_3P. 继而,可以在这 8 种晶类的基础上,加上对称中心、对称面、对称轴进行组合,将产生新的晶类. 在表 1.3 中是从上到下,从左到右进行组合,显然某些晶类可能多次出现. 在表 1.3 中用圆括号表示重复出现,对于那些增加了新的对称元素后的晶类,如果改变对称轴的性质,在该方格内标一短线"—"并加以说明.

(1) 加对称中心(表 1.3 第 2 列)所增加的新晶类.

[a] 对称中心加到一次旋转轴上为仅具对称中心 C 的晶类.

[b] 对称中心加到偶次旋转轴上,根据对称元素组合定理 2,在通过对称中心、垂直于偶次轴将附加一对称面,相应形成 L_2PC,L_4PC 和 L_6PC 晶类.

[c] 对称中心加到三次旋转轴上,改变了对称轴的性质,转变为 $L_{\bar{3}}C$.

[d] 对称中心加到反演四次或六次旋转轴[$\bar{4}(L_{\bar{4}})$ 或 $\bar{6}(L_{\bar{6}})$],则相应转变为四次或六次旋转对称轴.

(2) 附加对称面(表 1.3 第 3 列). 它可能平行、垂直于对称轴,或与对称轴斜交. 如果对称面与偶次旋转轴相垂直,则又增加一对称中心. 这在前一节已作讨论. 如果对称面垂直于奇次轴,三次旋转轴在垂直方向加一对称面就转变为六次反演轴 $\bar{6}(L_{\bar{6}})$. 如果对称面垂直于反演轴 $L_{\bar{3}}$ 或 $L_{\bar{4}}$,则反演轴相应转变为六次旋转轴或四次旋转轴. $L_{\bar{6}}$ 反演轴在垂直于 $\bar{6}$ 轴已有一对称面. 根据以上分析,垂直于对称轴的附加对称面不起实际作用. 如果对称面斜交于对称轴,则将会产生若干个高次对称轴,这不属本节讨论范围. 因此,对于增加对称面只需考虑平行于旋转轴的一种情况.

平行于主轴加一对称面,根据对称元素组合定理 1,将出现新的对称面,同时对称面的总数将等于旋转轴的次数.

［e］平行并通过反演轴 $L_{\bar{3}}$ 和 $L_{\bar{4}}$ 加一对称面，将会产生垂直于主轴的二次旋转轴，二次轴位于对称面的二等分线上．以反演轴 $L_{\bar{4}}$ 为例．见图 1.15．初始的对称元素为 $\bar{4}(L_{\bar{4}})$ 和 P_{I}．因为 $\bar{4}(L_{\bar{4}})$ 也是二次轴，根据定理 1，则垂直于 P_{I} 应出现另一对称面 P_{II}．如给一任意点 1（在图面之上），经 $L_{\bar{4}}$ 操作，相继得 1′（在图面下方），4（在图面之上）和 4′（在图面之下），再经过对称面 P_{I} 和 P_{II} 的作用，相应得 2′，3′（在图面之下）和 2，3（在图面之上）．点 1 经全部对称元素操作后得 8 个点．从这 8 个点可见，在对称面的二等分线位置还出现两个二次旋转轴 L_2^{I} 和 L_2^{II}．这两个二次旋转轴相互垂直．

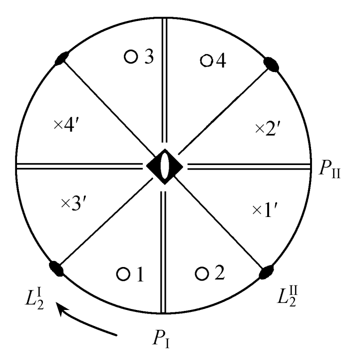


图 1.15　附加对称面通过四次旋转反演轴产生垂直于它的二次轴

○表示在图面之上；×表示在图面之下

［f］六次旋转反演对称轴，也是三次轴，当通过它加一个对称面时，将会产生三个相交于对称轴的对称面，以及位于对称面二等分线垂直于三次轴的三个二次旋转轴，即导出 $L_{\bar{6}}3L_23P=L_33L_24P$ 晶类，因 $\bar{6}(L_{\bar{6}})$ 是一个三次旋转轴和垂直于它们的一个对称面所组成．

(3) 附加对称轴（表 1.3 第 4 列）．这里所要讨论的只是附加垂直于主轴方向的二次旋转轴．因为平行于主轴再加一个二次轴，只是把奇次轴增加一倍轴次，不起其他作用．如果斜加二次轴或其他高次对称轴，势必产生若干个高次对称轴，这不属于本节讨论范围．

［g］垂直于主轴方向加一个二次旋转轴，将在其垂直主轴方向导出新的二次旋转轴，根据主轴的轴次，二次轴的总数将等于主轴的轴次．

(4) 附加对称面和对称中心组合后为 L_2PC（表 1.3 第 5 列）．为了得出完整的结论，同时附加两种对称元素，这势必导致第三种对称元素的出现，即表 1.3 第 5 列的 L_2PC．它与主轴组合结果产生了另三种晶类——$3L_23PC$，L_44L_25PC 和 L_66L_27PC．

如果附加两个对称面（一个垂直、一个平行）与主轴组合后亦可同样产生上述

三种晶类.

2. 五种含有若干个高次对称轴的晶类　如果具有若干个高次轴相交于一点，当各个对称轴旋转时，将会出现两种情况. 第一种是转动一定角度后图像复原，具有有限量的旋转轴. 它们的反复组合结果是重复的，即所谓组合的封闭性(有限性). 第二种情况是旋转轴有无限多. 显然这里所要讨论的是第一种情况，因为晶体是有限多面体，它的对称元素的数目是有限的.

如果各个旋转轴交于球心，则它的表面是轴的露头. 假设有两个旋转轴 L_m 和 L_n，每个轴旋转时将产生 nL_m 和 mL_n 轴，同时 L_m 与 L_n 轴的组合将产生 L_k 轴. 全部旋转轴的露头点都标在球面上，如图 1.16 所示. 这些球面上的露头点可以用弧连接. 这些弧就是通过旋转轴和球心的对称面在球面上的痕迹. 因此，整个球面可以划分为若干个球面三角形，球面三角形的顶点是旋转轴 L_m，L_n，L_k 在球面上的露头点.

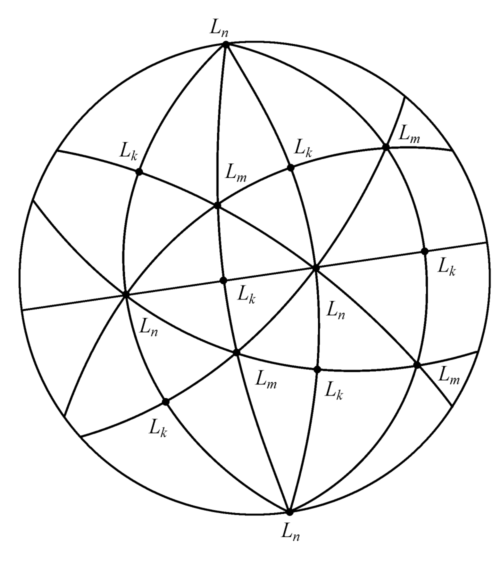


图 1.16　L_m，L_n，L_k 旋转轴在球面露头图示

球面三角形三个角的总和应大于 180°，在晶体中可能存在的旋转轴的轴次为二次、三次、四次和六次及其相应的反演轴. 其对称面间夹角分别为 90°，60°，45°和 30°(根据对称元素组合定理 1，对称面的交角是其相交轴旋转角的 1/2). 因此，$L_mL_nL_k$ 球面三角形至少有一个是二次轴，否则三个球面角的总和不可能超过 180°，但它只能是一个. 因为我们已假设所讨论的是含有若干个高次旋转轴的晶类，因此有下列六种组合：

(1) 90° + 30° + 30° = 150°.

(2) 90° + 30° + 45° = 165°.

（3）$90° + 30° + 60° = 180°$.

（4）$90° + 45° + 45° = 180°$.

（5）$90° + 45° + 60° = 195°$.

（6）$90° + 60° + 60° = 210°$.

在这 6 种组合中，L_m, L_n, L_k 三个旋转轴中不可能含有六次轴，否则球面三角形的角度和将小于或等于 180°，再者也不可能含有两个四次轴，因为球面角之和将为 180°，综上所述，含若干个高次轴的晶类只能含若干个三次轴或四次轴．因此，只有（6）与（5）两种可能的方案：

$$90° + 60° + 60°\text{相当于 } L_2 + L_3 + L_3$$

$$90° + 60° + 45°\text{相当于 } L_2 + L_3 + L_4$$

图 1.17 和图 1.18 所示的是这两种可能的情况．用粗线标出的是它们的初始球面三角形．转动对称轴可获得全部对称轴在空间的位置，从而获得两种新的晶类．第一种情况得到的是 $3L_2 4L_3$ 晶类，第二种情况得到的是 $3L_4 4L_3 6L_2$ 晶类.

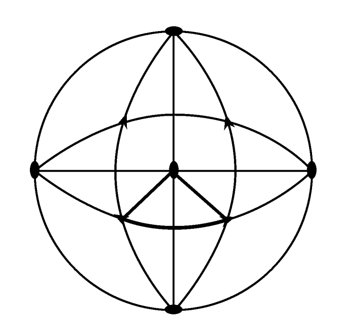


图 1.17　$3L_2 4L_3$ 对称晶类

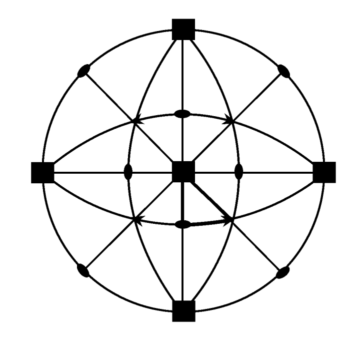


图 1.18　$3L_4 4L_3 6L_2$ 对称晶类

继而，只需要将两种对称元素——对称中心和对称面加进上述两种晶类，因为全部可能含对称轴的晶类均已讨论过，再加二次轴就已无必要.

将对称中心 C 加到 $3L_2 4L_3$ 晶类，由于该晶类有三个二次轴，根据对称元素组合定理 2，加对称中心后，将产生垂直于二次轴的三个对称面．由此得到新的晶类 $3L_2 4L_3 3PC$.

将对称中心 C 加到 $3L_4 4L_3 6L_2$ 晶类．由于该晶类有九个偶次对称轴（$3L_4 + 6L_2$），加对称中心，将产生分别垂直于它们的九个对称面．由此得到另一晶类 $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$.

将对称面加到对称轴的晶类时，必须遵循不产生新的对称轴的原则．因此，只可能将对称面加到通过三次轴或在三次轴之间的位置．如果将对称面加到两个三次轴之间，则在垂直于偶次轴位置将产生对称面，就会导致对称中心的出现，重复出现上面讨论过的加对称中心的情况．因此，对称面只可能加到通过三次轴的位

置. 若将对称面加到 $3L_4 4L_3 6L_2$ 晶类的三次轴上,将重复得到 $3L_4 4L_3 6L_2 9PC$. 当将对称面加到 $3L_2 4L_3$ 晶类的三次轴上时,二次旋转轴转变为四次旋转反演轴. 就将推得最后一个晶类 $3L_{\bar{4}} 4L_3 6P$.

1.4.2　点群

晶体的几何外形是由若干个等同部分按照一定规律排列组成. 欲使等同部分重合必须通过晶体宏观对称元素的操作来完成,总共有 32 种组合方式,即 32 种晶类. 点群是宏观对称元素操作的组合,当晶体具有一个以上对称元素时,这些宏观对称元素一定要通过一个公共点. 将晶体中可能存在的各种宏观对称元素通过一个公共点并按一切可能性组合起来,将同样可得 32 种形式,这 32 种相应的对称操作群称为 32 个晶体点群. 因此,点群和晶体对称类型(晶类)是等同的. 两种名称可以交换使用. 为了区分各种不同的点群,必须采用一定的符号和表示方法,用以描述晶体的对称性以及探讨晶体的物理性质的对称性.

通用的点群符号有两种:一种是传统的熊夫利(Schöenflies)符号,另一种是赫曼-莫吉恩(Hermann-Mauguin)符号.

Schöenflies 符号的含义如下:

C_n:具有一个 n 次旋转轴的点群.

C_{nh}:具有一个 n 次旋转轴和一个垂直于该轴的水平对称面的点群.

C_{nv}:具有一个 n 次旋转轴和通过它的 n 个对称面的点群.

D_n:具有一个 n 次旋转主轴和 n 个垂直于此主轴的二次轴的点群.

d:通过二次轴平分角的对称面.

S_n:具有一个 n 次反演旋转轴的点群.

T:具有四个三次轴和三个二次轴的正四面体点群.

O:具有三个四次轴,四个三次轴和六个二次轴的八面体点群.

i:一个反演.

Hermann-Mauguin 符号扼要地概括了点群中对称元素的配置情况,包括的信息较多,现已被国际晶体学界所采用,故通称国际符号. 它利用数字 1,2,3,4,6 表示不同次数的旋转对称轴,而用 $\bar{3},\bar{4},\bar{6}$ 表示相应的反演轴;用符号 $\bar{1}$ 代表对称中心;用 m 表示对称平面. 国际符号一般由三个位序组成,但三角晶系由 2 个位序组成. 单斜和三斜晶系由一个位序表示. 在国际符号中,每一个位序都代表一个与特征对称元素取向有一定联系的方向. 符号的每一个位序所代表的方向见表 1.4.

点群的国际符号各位序只标出起主导作用的对称元素. 其他的对称元素可由此推导出来,在符号中没有标出. 在国际符号的某一个位序上所标出的对称元素就代表该位序相应的方向上所出现的对称元素;在某一个位序上标出的对称轴是指与此位序相应方向平行的对称轴或反演轴;在某一个位序上所标出的对称面

表 1.4　点群和空间群的国际符号位序的代表方向

晶　　系	符号位序	位序所代表的基矢方向
立　　方	1	$a[100]$
	2	$a+b+c[111]$
	3	$a+b[110]$
六　　角	1	$c[001]$
	2	$a[100]$
	3	$2a+b[210]$
三角(R点阵) H点阵同六角晶系	1	$a+b+c[111]$
	2	$a-b[1\bar{1}0]$
四　　方	1	$c[001]$
	2	$a[100]$
	3	$a+b[110]$
正　　交	1	$a[100]$
	2	$b[010]$
	3	$c[001]$
单　　斜	1	$b[010]$
三　　斜	1	-

则代表在此位序的相应方向是该对称面的法线方向. 如果有一个对称面垂直于主轴的话,两者联合的符号为$\frac{n}{m}$. $\frac{n}{m}$表示一个对称面垂直于 n 次旋转主轴. 为了便于印刷,通常写成 n/m.

表 1.5 列出 32 种点群即晶类及其 Schöenflies 符号和国际符号. 由于晶体可看作由一系列平行的面网所组成,而平面网两侧对 X 射线的衍射具有相同的效应,不管晶体本身是否具有对称中心,X 射线对晶体的衍射效应都呈现出对称中心,即在 X 射线衍射劳厄图上都增加了一个对称中心. 因此,根据劳厄衍射图谱无法区分晶体有无对称中心. 例如:单斜晶系,无论是点群 C_2-2 或 C_s-m,由于增加了一个对称中心,因此单斜晶系的劳厄群只有一个,即 C_{2h}-$2/m$. 在 32 种点群中有 11 种具有对称中心, 因此劳厄群只有 11 种(见表 1.5), 即 $\bar{1}$, $2/m$, mmm, $4/m$, $4/mmm$, $\bar{3}$, $\bar{3}m$, $6/m$, $6/mmm$, $m3$, $m3m$.

32 种点群——对应 32 种晶体类型(晶类),通常用极射赤面投影方法将三维空间的对称性表示在平面上,如图 1.19 所示,图上还标出了该点群一般位置的等效点系,空圆“○”和实点“•”分别表示位于图面的上、下方.

表 1.5　32 种点群符号，对称元素及其劳厄群

晶系	点群符号（Schöenflies-国际符号）	主导对称元素的方向			全部对称元素	劳厄群
三斜		$\boldsymbol{a}$	$\boldsymbol{b}$	$\boldsymbol{c}$		
	C_1-1				1（对称自身）	$\bar{1}$
	$C_i-\bar{1}$				C	
单斜	C_2-2		2		L_2	$2/m$
	C_s-m		m		P	
	$C_{2h}-2/m$		$2/m$		L_2PC	
正交	D_2-222	2	2	2	$3L_2$	mmm
	$C_{2v}-mm2$	m	m	2	L_22P	
	$D_{2h}-mmm$	$2/m$	$2/m$	$2/m$	$3L_23PC$	
四方		$\boldsymbol{c}$	$\boldsymbol{a}$	$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$ [110]		
	C_4-4	4			L_4	$4/m$
	$S_4-\bar{4}$	$\bar{4}$			$L_{\bar{4}}$	
	$C_{4h}-4/m$	$4/m$			L_4PC	
	D_4-422	4	2	2	L_44L_2	$4/mmm$
	$C_{4v}-4mm$	4	m	m	L_44P	
	$D_{2d}-\bar{4}2m$	4	2	m	$L_{\bar{4}}2L_22p$	
	$D_{4h}-4/mmm$	$4/m$	$2/m$	$2/m$	L_44L_25PC	
三角		$\boldsymbol{c}$	$\boldsymbol{a}$	–		
	C_3-3	3			L_3	$\bar{3}$
	$C_{3i}-\bar{3}$	$\bar{3}$			L_3C	
	D_3-32	3	2		L_33L_2	$3m$
	$C_{3v}-3m$	3	m		L_33P	
	$D_{3d}-\bar{3}m$	$\bar{3}$	$2/m$		L_33L_23PC	
六角		$\boldsymbol{c}$	$\boldsymbol{a}$	$2\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$ [210]		
	C_6-6	6	–	–	L_6	$6/m$
	$C_{3h}-\bar{6}$	$\bar{6}$	–	–	L_3P	
	$C_{6h}-6/m$	$6/m$	–	–	L_6PC	
	D_6-622	6	2	2	L_66L_2	$6/mmm$
	$C_{6v}-6mm$	6	m	m	L_66P	
	$D_{3h}-\bar{6}m2$	$\bar{6}$	m	2	$L_{\bar{6}}3L_23P=L_33L_24P$	
	$D_{6h}-6/mmm$	$6/m$	$2/m$	$2/m$	L_66L_27PC	
立方		$\boldsymbol{a}$	$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}$	$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$		
	$T-23$	2	3	–	$4L_33L_2$	$m3$
	$T_h-m\bar{3}$	$2/m$	$\bar{3}$	–	$4L_33L_23PC$	
	$O-432$	4	3	2	$3L_44L_36L_2$	$m3m$
	$T_d-\bar{4}3m$	$\bar{4}$	3	m	$3L_{\bar{4}}4L_36P$	
	$O_h-m\bar{3}m$	$4/m$	$\bar{3}$	$2/m$	$3L_44L_36L_29PC$	

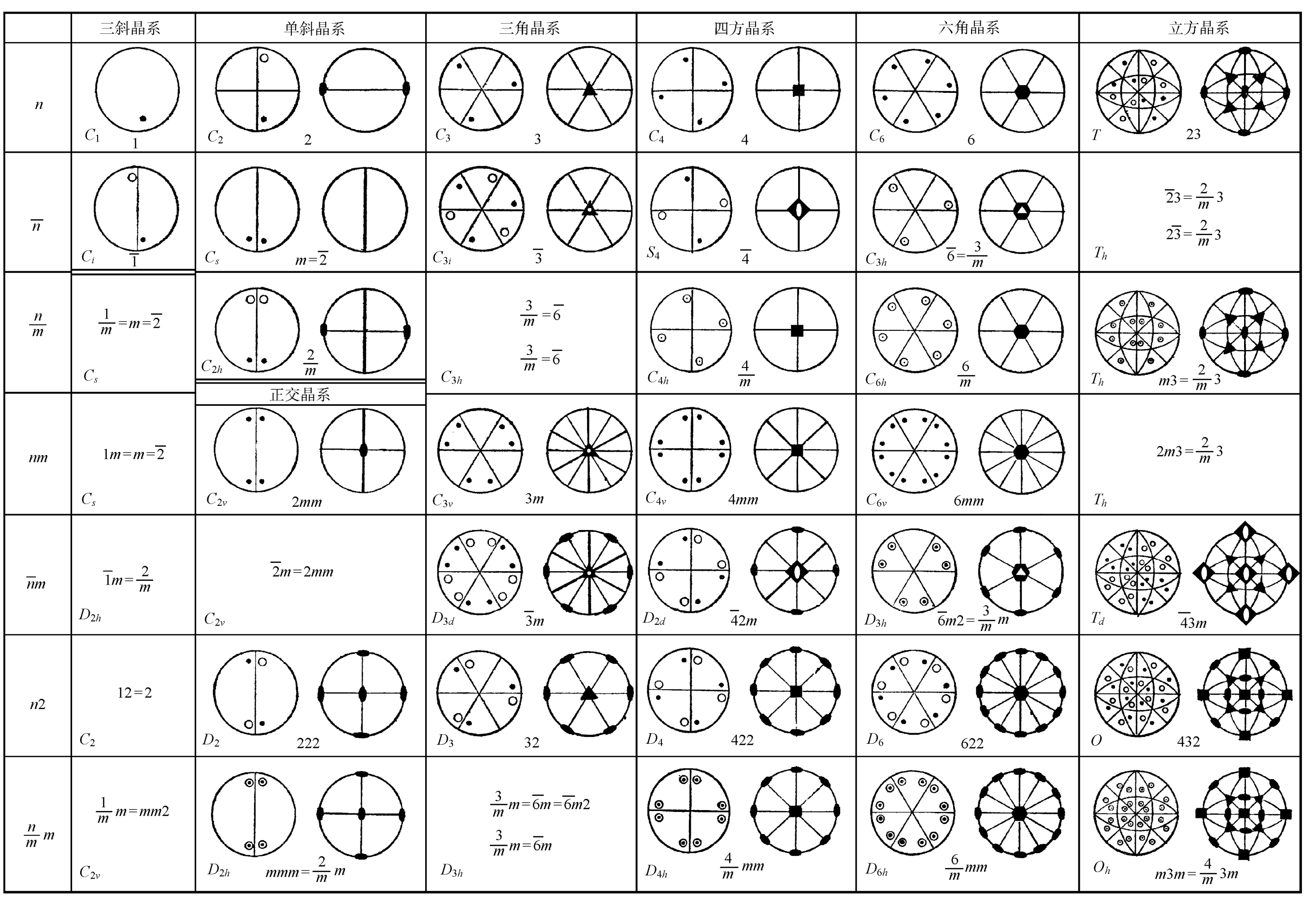


图 1.19　32种点群的极射赤面投影图和等效点系

1.4.3　七种晶系

32 个晶类从其对称性可以分为三个等级:低级晶系、中级晶系和高级晶系. 七种晶系:三斜晶系、单斜晶系、正交晶系、三角晶系、四方晶系、六角晶系和立方晶系.

1. 低级晶系　不具有三次或高于三次对称轴. 它包括三斜晶系、单斜晶系和正交晶系. 三斜晶系不具有对称面和对称轴,只能含有一次旋转轴(自身对称)和对称中心,属于它的有两种晶类. 单斜晶系只具有一个对称面或一个二次轴或它们的组合,属于它的有三种晶类. 正交晶系可含有若干个相同的对称元素,属于它的也有三种晶系.

2. 中级晶系　中级晶系具有一个三次或高于三次的主轴. 根据主轴的轴次来分类,它包括三角、四方和六角三个晶系. 三角晶系有五种晶类,四方晶系包含七种晶类,六角晶系也有七种晶类. 但有的近代晶体学家不把三角晶系看作单独的一个晶系[7]. 因为三角晶系、菱形晶体总可以用六角晶系来处理,因此可将三角晶系归纳为六角晶系的一个亚系.

3. 高级晶系　高级晶系含有若干个高次对称轴,它只包括一个立方晶系,五种晶类都含有四个三次轴.

七个晶系所属的 32 个晶类的对称元素分布见表 1.5 和图 1.19.

§1.5　点阵、晶面、晶向和晶带

1.5.1　空间点阵

晶体中的原子、离子或它们的基团在三维空间中作有规则的重复排列. 作为基本结构单元的原子、离子或其基团称为结构基元. 为了反映晶体中原子排列的周期性,用一个几何点表示一个结构基元,这样的点叫做阵点. 阵点在三维空间的周期性分布形成无限的阵列,这种阵点的总体称为空间点阵,或简称点阵. 点阵中连接任意两个阵点的矢量进行平移后,均能使点阵复原. 点阵中的任何一个阵点都具有完全相同的周围环境,整个点阵对应于一个无限的对称图案.

必须明确区分晶体结构与点阵. 晶体结构是物质实体(原子、离子或其基团)在空间的周期性排列,而空间点阵则是从晶体结构中抽象出来的几何点在空间按周期排列的无限大的几何图案. 因此,晶体结构与空间点阵是两个不同的概念. 晶体结构可示意为

$$\text{空间点阵} + \text{结构基元} \longrightarrow \text{晶体结构}$$

如果晶体是由完全相同的一种原子所组成(例如纯金属的晶体结构),则原子

的排列与点阵的阵点重合,这种点阵就是晶格. 如果晶体不是由一种原子构成,而是由一种以上的多种原子构成,则每个结构基元中相同原子都可以构成相应的点阵. 因此,每种晶体都有它特有的晶体结构,不同种类的晶体具有不同的结构基元,但它可以具有同种类型的空间点阵形式. 例如:NaCl,KCl,LiCl 等虽属于不同的晶体,但它们的晶体结构的空间点阵形式却是相同的.

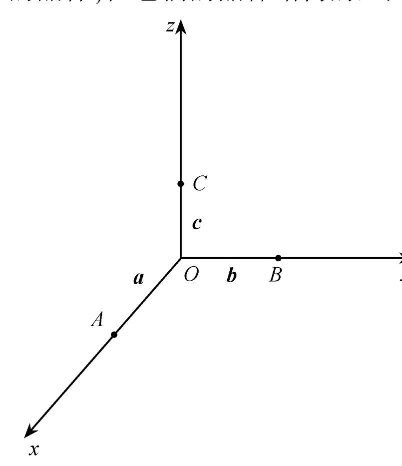


图 1.20　空间点阵的三个方向的基矢

在空间点阵中,任取不在同一平面上的四个相邻的阵点,如图 1.20 中的 O,A,B,C. 这四个阵点可确定三个方向的基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$. 三个方向的矢径可作为晶轴来标识晶面. 原则上晶体中任意三个不共面的阵点直线(在晶体外形上可表现为晶棱)都可以选作晶轴. 晶轴的选择应尽可能地接近于晶体的全面对称关系,并能够给出各种不同晶面间最简单的数学关系式. 通常把坐标系的原点定于理想晶体的中心. 在晶体学中,晶轴的取向采用右手轴系时,x 轴的正方向指向观察者,y 轴的正方向向右,而 z 轴的正方向垂直向上. 除了单斜晶系外,让晶体的主对称轴与 z 轴重合. 而对于单斜晶系,一般情况让二次轴与 y 轴重合. 对于轴间夹角也规定了符号;$y \wedge z = \alpha, x \wedge z = \beta, x \wedge y = \gamma$.

1.5.2　阵点平面指数

阵点平面指数(hkl)是米勒(Miller)在 1839 年首先采用的,故称米勒指数,用圆括号表示.

当选取适当的坐标轴系及基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 后,单位平面就可以确定,所有其余平面的截距都可以用 pa,qb 和 rc 来表示,这里 p,q,r 是有理数或无穷大,由于阵点平面在平行于它自身而移动时,始终不失去它的等同性,即它在各晶轴上的截距之比保持不变. 因此,可以直接把 p,q,r 三个数字作为标志给定阵点平面的指数. 但是这样的指数有时可能出现无穷大值,这给在数学计算时带来麻烦. 因而采用 p,q,r 的倒数,$h \propto \frac{1}{p}, k \propto \frac{1}{q}, l \propto \frac{1}{r}$,并乘以适当的因子,使其换算成三个简单的互质的整数比,即为该点阵平面指数(hkl).

图 1.21 所示的是正交直角坐标轴系,各晶轴的基矢长度不同,如有 ABC,DEF 和 $\infty DE\infty$ 三个晶面. 确定这些晶面米勒指数的步骤为首先让欲测定晶面指数的阵点平面与三个坐标轴相交,以基矢为单位测定交点到坐标原点的距离,而后取它

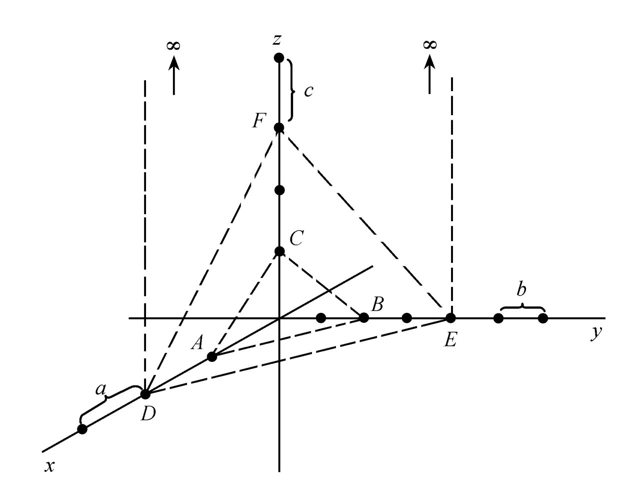


图 1.21 正交直角坐标轴的晶面指数

们的倒数,并乘以截距的倍数的最小公倍数,即可求得这些平面的指数(hkl),见表 1.6.

表 1.6 由晶面截距推导米勒指数

阵点平面	截 距	截距倍数的倒数	米勒指数
ABC	1*a*∶ 2*b*∶ 1*c*	1/1 1/2 1/1	(212)
DEF	2*a*∶ 4*b*∶ 3*c*	1/2 1/4 1/3	(634)
∞ *DE*∞	2*a* ∶ 4*b* ∶ ∞	1/2 1/4 1/∞	(210)

晶轴是参考坐标轴. 它们从原点出发可分别向正负两个方向延伸,当晶面与晶轴在负向相截时,其截距为负值,这个晶面的米勒指数也是负的. 米勒指数为负时,负号应写在该米勒指数的上方. 因此,三个晶轴形成八个区. (hkl)分别为

$$(h\ k\ l),(\bar{h}\ k\ l),\ (h\ \bar{k}\ l),(h\ k\ \bar{l})$$

$$(\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}),(h\ \bar{k}\ \bar{l}),(\bar{h}\ k\ \bar{l}),(\bar{h}\ \bar{k}\ l)$$

指数相同符号相反的晶面,即上列同一竖行的一对晶面,它们是相互平行的.

在结构分析用含有公因数的米勒指数表示相当于一级衍射时的面指数,实际上它代表一个给定晶面的高级的 X 射线衍射. 例如(222)表示(111)晶面的二级衍射,(333)表示(111)晶面的三级衍射.

对于三角或六角晶系,为适应其对称性,常采用四个坐标轴系来标定晶面指数. 在这种定向中,三次对称轴或六次对称轴为 $z(\boldsymbol{c})$ 轴. 而其他三个坐标轴 $x(\boldsymbol{a})$, $y(\boldsymbol{b})$ 和 I 轴在同一个水平面上,并与 $z(\boldsymbol{c})$ 轴相垂直. 三角和六角晶系的三轴坐标系和四轴坐标系的比较沿 z 轴投影见图 1.22. 三坐标轴系 x、y 轴在水平面上相交

120°. 四坐标轴系即在此基础上,与 x 轴和 y 轴分别各成 120°加一个 I 轴. 晶面的米勒指数为($hkil$),它们的比值应等于

$$h:k:i:l=\frac{1}{p}:\frac{1}{q}:\frac{1}{s}:\frac{1}{r}$$

式中 s 为在 I 轴的基矢倍数.

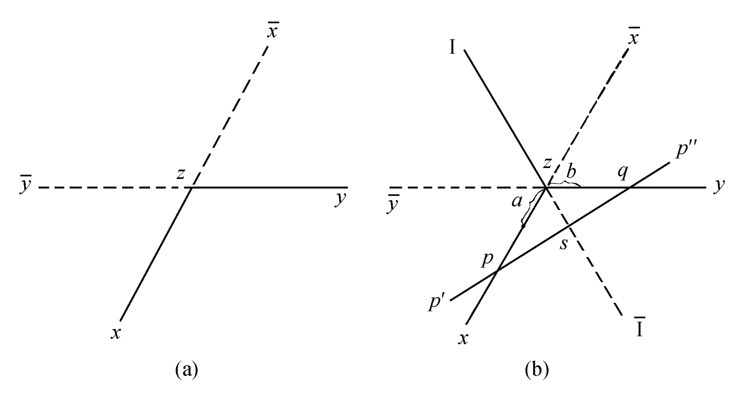


图 1. 22　三角和六角晶系坐标轴的两种表示法(a)三坐标轴;(b)四坐标轴

由于平面上三个轴互交 120°,从平面几何不难证明,所附加的晶面指数 $i=-(h+k)$. 即 $h+k+i=0$.

设有一平面平行于 z 轴,其在 xy 平面的投影线为 $p'p''$,见图 1. 22(b). $p'p''$在四个轴上的截距分别为 $2a,2a,-a$ 和∞,取截距倍数的倒数为$\frac{1}{2},\frac{1}{2},-\frac{1}{1},\frac{1}{\infty}$,乘以最小公倍数 2,得四轴系的米勒指数为($11\bar{2}0$).

1. 5. 3　空间点阵的阵点直线方向指数

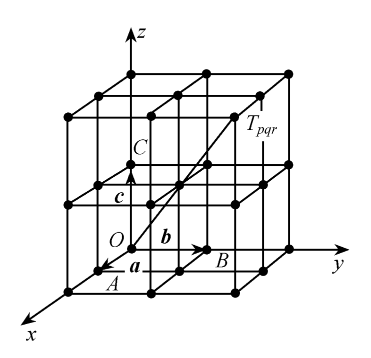


图 1. 23　空间点阵的阵点直线方向指数

设空间点阵三个轴的基矢为 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$,如图 1. 23 所示. 图中 T_{pqr}为一阵点,它在 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 三个坐标轴上的分量(均为有理数)分别为 2,2,2,则阵点 T_{pqr}的矢径可表示为

$$\boldsymbol{T}_{pqr}=p\boldsymbol{a}+p\boldsymbol{b}+r\boldsymbol{c}$$

若把这三个有理数简化成三个互质的整数 u,v,w;同时 $u:v:w=p:q:r$,这样,[$u\ v\ w$]即为(p,q,r)阵点直线的方向指数. 在图 1. 23 所示的是通过原点连接阵点(p,q,r)的方向指数为[111]. 方向指数用方括号表示.

确定阵点直线的方向指数[$u\ v\ w$]的方法有如下两种:

(1) 把欲决定方向指数的阵点直线平移,使其通过坐标原点,求得阵点直线上任意一点的坐标分量 p,q,r. 再将 p,q,r 简化成三个互质整数 u,v,w,$[u\ v\ w]$即为该阵点直线的方向指数.

(2) 在欲决定方向指数的阵点直线上任取两个阵点坐标,如$[p_1q_1r_1]$和$[p_2q_2r_2]$,将$(p_1-p_2):(q_1-q_2):(r_1-r_2)$简化为三个互质的整数比$[u\ v\ w]$,也即是该阵点直线的方向指数.

在晶体结构中,一组相互平行的阵点直线的方向指数相同,均可用$[u\ v\ w]$表示. 通过坐标原点的阵点直线的方向指数在原点两边分别为$[u\ v\ w]$和$[\bar{u}\ \bar{v}\ \bar{w}]$. 空间点阵的等效阵点直线的数目与其点阵的对称性有关. 对称性愈高,其等效阵点直线的数目也就愈多.

1.5.4 晶带与晶带轴

晶体多面体是由四个晶面以上的晶面所包围,平行于同一直线的各个晶面组成一个晶带,被平行的那条直线称为晶带轴. 同一晶带中各晶面的法线均躺在同一平面上,且晶带轴垂直于这一平面. 同一晶带的晶面在极射赤平投影中落在同一个通过球心的大圆上. 两个晶面相交组成一个晶棱,晶棱与这两个晶面平行,同一晶带的晶面所构成的晶棱是相互平行的,将这些晶棱平移并使之通过坐标原点,即构成此晶带的晶带轴.

从晶体的内部点阵看,任何阵点平面都可能是一个晶面,任何相互平行的一族阵点平面,都可能是一个晶带,在晶体点阵中这样的平面族将会有无穷多个,因而也就存在着无穷多个可能的晶带. 同理,从晶体点阵原点引出到任何一个阵点的直线都是可能的晶带轴,因此,同样存在着无穷多个可能的晶带轴. 晶带轴不仅表示一个方向,而且包含着在此方向上阵点之间的周期参数,实际晶体中所存在的某一晶带轴是晶体点阵中通过原点的无穷多个阵点直线列中的一条直线. 晶体中特别多的晶面所构成的晶带为主要晶带,它的轴为主要晶带轴.

1.5.5 晶棱与晶棱指数

两个晶面相交的直线是一晶棱,晶棱与相应的晶带轴平行. 晶棱指数是表达该晶棱在已确定的晶轴 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 中的方向. 相互平行的晶棱,其晶棱指数必然相同,与这些晶棱相平行的晶带轴,其指数与晶棱指数一样. 在晶体点阵中,任何两个阵点直线都是一种可能的晶棱方向,所以晶棱指数与阵点直线方向指数相同,用三个互质整数u,v,w,并以方括弧$[u,v,w]$表示晶棱的方向.

任何晶棱直线都将与某一阵点联线相重合,都可以平移到通过晶体点阵坐标

的原点,距离坐标原点最近的阵点,其阵点指数即为此晶棱的指数. 距原点最近的阵点将有两个,它们的指数互为反符号,这两个互为反符号的晶棱指数都表示同一个晶棱方向.

由于任何平行于两个可能或实际晶棱的平面就是一个可能或实际晶面,任何平行于两个可能或实际晶面的交线方向都是可能或实际晶棱,可以证明晶棱指数[$u\ v\ w$]与晶面指数(hkl)存在如下关系:

$$hu + kv + lw = 0 \tag{1.1}$$

由于晶带轴的指数就是此晶带中各个晶棱的指数,因此可以得出同一晶带内各晶面指数的共同特征. 例如对于[111]晶带,从式(1.1)可得:$h+k+l=0$,即面指数中三个指数之和为零. 对于[100]晶带,$h=0$,即属于[100]晶带的晶面,其面指数应为($0kl$). 同理,对于[010]晶带的晶面指数为($h0l$),对于[001]晶带的晶面指数为($hk0$),对于[110]晶带,$h+k=0(k=-h)$,属于这一晶带的晶面,其晶面第一个指数与第二个指数的绝对值相等,符号相反,即($h\bar{h}l$)晶面族.

1.5.6　晶面指数与晶棱指数的相互关系

假设有两个晶面,其晶面指数分别为($h_1k_1l_1$)和($h_2k_2l_2$),它们相交于指数为[uvw]的晶棱. 根据式(1.1),可分别得

$$\left.\begin{aligned} h_1u + k_1v + l_1w = 0 \\ h_2u + k_2v + l_2w = 0 \end{aligned}\right\} \tag{1.2}$$

解方程组(1.2),可得

$$u : v : w = (k_1l_2 - l_1k_2) : (l_1h_2 - h_1l_2) : (h_1k_2 - k_1h_2) \tag{1.3}$$

即

$$\left.\begin{aligned} u &= k_1l_2 - l_1k_2 \\ v &= l_1h_2 - h_1l_2 \\ w &= h_1k_2 - k_1h_2 \end{aligned}\right\} \tag{1.4}$$

求解 u,v,w,也可以用行列式形式,便于记忆,具体步骤如下:

第一步:将每晶面的指数在一列上连续写两次,两个晶面写成两列,其指数按次序一一对应

$$\begin{matrix} h_1 & \Big| k_1 & \times & l_1 & \times & h_1 & \times & k_1 \Big| & l_1 \\ h_2 & \Big| k_2 & & l_2 & & h_2 & & k_2 \Big| & l_2 \end{matrix} \tag{1.5}$$

第二步:将最左和最右的纵行删去,如式(1.5)所示.

第三步:用交叉相乘的方法,依次取出乘积的差数,即可获得式(1.4)的结果.

用相同的方法,也可以推得平行于两个晶棱[$u_1v_1w_1$]和[$u_2v_2w_2$]的晶面的面指数(hkl)为

$$\begin{aligned} h &= v_1w_2 - w_1v_2 \\ k &= w_1u_2 - u_1w_2 \\ l &= u_1v_2 - v_1u_2 \end{aligned} \tag{1.6}$$

1.5.7 同一晶带各个晶面的指数

假设属于同一晶带(其晶带轴指数为[$u\ v\ w$]的两个晶面($h_1k_1l_1$)和($h_2k_2l_2$),根据式(1.1)有

$$h_1u + k_1v + l_1w = 0$$

$$h_2u + k_2v + l_2w = 0$$

两式相加可得

$$(h_1 + h_2)u + (k_1 + k_2)v + (l_1 + l_2)w = 0$$

两式相减可得

$$(h_1 - h_2)u + (k_1 - k_2)v + (l_1 - l_2)w = 0$$

或

$$(h_2 - h_1)u + (k_2 - k_1)v + (l_2 - l_1)w = 0$$

因此,从同一晶带中的两个晶面($h_1k_1l_1$)及($h_2k_2l_2$),即可推知同一晶带中的其他可能的晶面,其晶面指数将是两个初始晶面的面指数之和,或是两个初始晶面的面指数之差. 新的晶面位于两个初始晶面之间或两个初始晶面的两侧,依此类推,从晶体的某些已知的晶面,可以求出该晶体所有可能的晶面,并确定其晶面指数.

§1.6 倒易点阵

1.6.1 倒易点阵概念

晶体点阵是晶体内部结构基元在三维空间周期性排列这样一个客观实在的数学抽象. 它反映晶体内部结构这一最重要和基本特点的晶体点阵,它不仅是数学的表达,而且具有特定的物理意义. 倒易点阵是晶体点阵的倒易,它并不是一个客观实在,也没有特定的物理概念和意义,它纯粹是一种数学抽象. 然而,X 射线在晶体中的衍射与光学衍射十分相似,衍射过程中作为主体的光栅与作为客体的衍射像之间存在着一个傅里叶(Fourier)变换的关系. 通常把晶体的内部结构作为正

空间，而晶体对 X 射线的衍射看成是倒易空间，因而，晶体点阵及其倒易点阵之间也必然存在一个傅里叶变换的关系.

假如有两种点阵，它们的基矢分别为 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$，并且这两种基矢间遵守通常矢量间的标量积和数乘积等代数运算的规则，同时存在如下的关系：

(1) $\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}=1,\quad \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}=1,\quad \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}=1$　　(1.7)

(2) $\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}=0,\quad \boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}^*=0,\quad \boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{a}=0$　　(1.8)

$\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}=0,\quad \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{a}=0,\quad \boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b}=0$

基矢 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 所确定的点阵为基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 所确定的点阵的倒易点阵，$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 为晶体点阵的基矢；$\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 为倒易点阵基矢. 式(1.7)和式(1.8)所表示的 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 与 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 之间的对偶关系称为晶体正空间基矢与倒易空间基矢间的相互倒易关系，式(1.7)和式(1.8)就是倒易空间基矢的定义式.

根据二矢量标量积的定义，可以从式(1.7)和式(1.8)分别确定 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 的长度与方向，根据式(1.7)，可得

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}=a^*a\cos(\angle aa^*)=1,\qquad a^*=\frac{1}{a\cos(\angle aa^*)}$$

$$\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}=b^*b\cos(\angle bb^*)=1,\qquad b^*=\frac{1}{b\cos(\angle bb^*)}\tag{1.9}$$

$$\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}=c^*c\cos(\angle cc^*)=1,\qquad c^*=\frac{1}{c\cos(\angle cc^*)}$$

在直角坐标系中，晶体点阵基矢与其倒易基矢相互平行，方向一致，所以可得

$$a^*=\frac{1}{a},\quad b^*=\frac{1}{b},\quad c^*=\frac{1}{c}$$

根据式(1.8)，$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{b}=a^*b\cos\angle a^*b=0$，$\boldsymbol{a}^*$ 垂直于 $\boldsymbol{b}$；又 $\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{c}=a^*c\cos\angle a^*c=0$，$\boldsymbol{a}^*$ 又垂直于 $\boldsymbol{c}$，因此倒易点阵基矢 $\boldsymbol{a}^*$ 垂直于 $\boldsymbol{b}$-$\boldsymbol{c}$ 平面，同理，$\boldsymbol{b}^*$ 和 $\boldsymbol{c}^*$ 分别垂直于 $\boldsymbol{a}$-$\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{a}$-$\boldsymbol{b}$ 平面.

1.6.2　晶体正空间和倒易空间晶胞基本参数的关系

在晶体点阵中，初基单胞的体积 v 为

$$v=(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})\cdot\boldsymbol{c}$$

从式(1.7)可得

$$\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}^*=1=\frac{v}{v}=\frac{(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})\cdot\boldsymbol{c}}{v}$$

因此可得

$$\boldsymbol{c}^*=\frac{\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{v}=\frac{ab\sin\gamma}{v}\tag{1.10a}$$

利用三矢量的数性三重积公式

$$(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})\cdot\boldsymbol{C}=(\boldsymbol{B}\times\boldsymbol{C})\cdot\boldsymbol{A}=(\boldsymbol{C}\times\boldsymbol{A})\cdot\boldsymbol{B}$$

同理可得

$$\boldsymbol{b}^*=\frac{\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{v}=\frac{ca\sin\beta}{v} \tag{1.10b}$$

$$\boldsymbol{a}^*=\frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{v}=\frac{bc\sin\alpha}{v} \tag{1.10c}$$

根据正空间与倒易空间的对偶性,用类似方法可推导得

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{a}&=\frac{\boldsymbol{b}^*\times\boldsymbol{c}^*}{v^*}=\frac{b^*c^*\sin\alpha^*}{v^*}\\\boldsymbol{b}&=\frac{\boldsymbol{c}^*\times\boldsymbol{a}^*}{v^*}=\frac{c^*a^*\sin\beta^*}{v^*}\\\boldsymbol{c}&=\frac{\boldsymbol{a}^*\times\boldsymbol{b}^*}{v^*}=\frac{a^*b^*\sin\gamma^*}{v^*}\end{aligned}\right\} \tag{1.11}$$

v^* 为倒易点阵的初基单胞的体积,它与晶体点阵初基单胞体积 v 亦互为倒易关系.由于

$$\boldsymbol{a}^*\cdot\boldsymbol{a}=\left(\frac{\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c}}{v}\right)\cdot\left(\frac{\boldsymbol{b}^*\times\boldsymbol{c}^*}{v^*}\right)=1$$

上式中$(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})\cdot(\boldsymbol{b}^*\times\boldsymbol{c}^*)$可利用矢量代数中数性四重积的公式

$$(\boldsymbol{A}\times\boldsymbol{B})\cdot(\boldsymbol{C}\times\boldsymbol{D})=(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C})\cdot(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{D})-(\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{D})\cdot(\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{C})=\begin{vmatrix}\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{C}&\boldsymbol{A}\cdot\boldsymbol{D}\\\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{C}&\boldsymbol{B}\cdot\boldsymbol{D}\end{vmatrix}$$

$$(\boldsymbol{b}^*\times\boldsymbol{c}^*)\cdot(\boldsymbol{b}\times\boldsymbol{c})=\begin{vmatrix}\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{b}&\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}\\\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{b}&\boldsymbol{c}^*\cdot\boldsymbol{c}\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}1&0\\0&1\end{vmatrix}=1$$

故得

$$v\cdot v^*=1$$

即

$$v^*=1/v \tag{1.12}$$

从式(1.10a)和(1.10b)求标量积

$$\boldsymbol{b}^*\cdot\boldsymbol{c}^*=\frac{\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a}}{v}\cdot\frac{\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b}}{v}=b^*c^*\cos\alpha^* \tag{1.13}$$

利用拉格朗日(Lagrange)恒等式

$$(\boldsymbol{c}\times\boldsymbol{a})\cdot(\boldsymbol{a}\times\boldsymbol{b})=\begin{vmatrix}\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}&\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b}\\\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}&\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}ca\cos\beta&cb\cos\alpha\\a^2&ab\cos\gamma\end{vmatrix}$$

$$=a^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha) \tag{1.14}$$

将式(1.10a)和(1.10b)标量代入式(1.13),得

$$b^*c^*\cos\alpha^*=\frac{ca\sin\beta}{v}\cdot\frac{ab\sin\gamma}{v}\cos\alpha^*=\frac{a^2bc}{v^2}\sin\beta\sin\gamma\cos\alpha^* \tag{1.15}$$

从式(1.13),(1.14)和(1.15),即可得到 $\cos\alpha^*$ 的表达式,用同样的方法可推导出 $\cos\beta^*$ 和 $\cos\gamma^*$ 的表达式,即

$$\left.\begin{aligned}\cos\alpha^*&=\frac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}\\ \cos\beta^*&=\frac{\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha}\\ \cos\gamma^*&=\frac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}\end{aligned}\right\} \tag{1.16a}$$

同理,用类似的方法可推导得

$$\left.\begin{aligned}\cos\alpha&=\frac{\cos\beta^*\cos\gamma^*-\cos\alpha^*}{\sin\beta^*\sin\gamma^*}\\ \cos\beta&=\frac{\cos\gamma^*\cos\alpha^*-\cos\beta^*}{\sin\gamma^*\sin\alpha^*}\\ \cos\gamma&=\frac{\cos\alpha^*\cos\beta^*-\cos\gamma^*}{\sin\alpha^*\sin\beta^*}\end{aligned}\right\} \tag{1.16b}$$

同时,利用式(1.10),(1.11)和(1.12)可推导得正弦定理

$$\frac{\sin\alpha^*}{\sin\alpha}=\frac{\sin\beta^*}{\sin\beta}=\frac{\sin\gamma^*}{\sin\gamma} \tag{1.17}$$

式(1.10)~(1.17)都表示晶体空间和倒易空间基矢的对偶关系,七个晶系的 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma,v$ 与 $a^*,b^*,c^*,\alpha^*,\beta^*,\gamma^*,v^*$ 的表达式见表 1.7.

1.6.3　晶向与晶向、晶面与晶面、晶向与晶面间夹角的计算

在确定晶体点阵基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 和倒易点阵基矢 $\boldsymbol{a}^*,\boldsymbol{b}^*,\boldsymbol{c}^*$ 的基础上,应用倒易晶格和正空间晶格间的对偶关系,可计算晶向与晶向、晶面与晶面,以及晶向与晶面之间的夹角.

1. 晶体空间点阵中两个晶向基矢的夹角　正空间点阵中两个基矢 $\boldsymbol{R}_1=u_1\boldsymbol{a}+v_1\boldsymbol{b}+w_1\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{R}_2=u_2\boldsymbol{a}+v_2\boldsymbol{b}+w_2\boldsymbol{c}$ 之间的夹角为 ρ,如图 1.24 所示. 它们相对应的倒易点阵中两个倒易阵点平面 $(u_1v_1w_1)^*$ 和 $(u_2v_2w_2)^*$ 之间的夹角. 利用 $\boldsymbol{R}_1\cdot\boldsymbol{R}_2$ 标量积可求出它们的交角 ρ.

表 1.7 七个晶系正空间和倒易空间单位格子的基本参数

晶系	三斜	单斜	正交	六角	三角	四方	立方
正空间点阵常数关系式	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90°$ $\beta \neq 90°$	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90°$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90°$ $\gamma = 120°$	$a = b = c$ $60°, 90°, 109°28'$ $\neq \alpha = \beta = \gamma < 120°$	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90°$	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $= 90°$
正空间单胞体积 v	$abc\sqrt{1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$	$abc\sin\beta$	abc	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$	$a^3\sqrt{1 - 3\cos^2 a + 2\cos^3 a}$	a^2c	a^3
倒易空间点阵常数关系式	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* \neq \beta^* \neq \gamma^* \neq 90°$	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \gamma^* = 90°$ $\beta^* \neq 90°$	$a^* \neq b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^*$ $= 90°$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = 90°$ $\gamma^* = 60°$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^* \neq 90°$	$a^* = b^* \neq c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^*$ $= 90°$	$a^* = b^* = c^*$ $\alpha^* = \beta^* = \gamma^*$ $= 90°$
倒易空间单位格子体积 v^*	$a^* b^* c^* \sqrt{1 - \cos^2\alpha^* - \cos^2\beta^* - \cos^2\gamma^* + 2\cos\alpha^* \cos\beta^* \cos\gamma^*}$	$a^* b^* c^* \sin\beta^*$	$a^* b^* c^*$	$\frac{\sqrt{3}}{2}a^{*2}c^*$	$a^{*3}\sqrt{1 - 3\cos^2 a^* + 2\cos^3 a^*}$	$a^{*2}c^*$	a^{*3}

续表

晶系		三斜	单斜	正交	六角	三角	四方	立方
用正空间点阵常数表示的倒易空间单位格子的基本参数	a^*	$bc\sin\alpha/v$	$\frac{1}{a\sin\beta}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$	$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
	b^*	$ca\sin\beta/v$	$\frac{1}{b}$	$\frac{1}{b}$	$\frac{2}{a\sqrt{3}}$	$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a}$	$\frac{1}{a}$
	c^*	$ab\sin\gamma/v$	$\frac{1}{c\sin\beta}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{\sin\alpha}{a\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{c}$	$\frac{1}{a}$
	α^*	$\cos^{-1}\left(\frac{\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha}{\sin\beta\sin\gamma}\right)$	90°	90°	90°	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\right)$	90°	90°
	β^*	$\cos^{-1}\left(\frac{\cos\gamma\cos\alpha-\cos\beta}{\sin\gamma\sin\alpha}\right)$	180 − β	90°	90°	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\right)$	90°	90°
	γ^*	$\cos^{-1}\left(\frac{\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma}{\sin\alpha\sin\beta}\right)$	90°	90°	60°	$\cos^{-1}\left(-\frac{\cos\alpha}{1+\cos\alpha}\right)$	90°	90°
	v^* (1/v)	$\frac{1}{abc\sqrt{1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}}$	$\frac{1}{abc\sin\beta}$	$\frac{1}{abc}$	$\frac{2}{\sqrt{3}a^2c}$	$\frac{1}{a^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}}$	$\frac{1}{a^2c}$	$\frac{1}{a^3}$

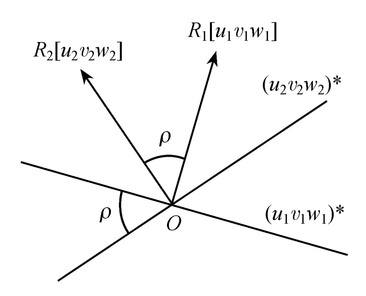


图 1.24　两个晶向间的夹角

$$\boldsymbol{R}_1\cdot\boldsymbol{R}_2=(u_1\boldsymbol{a}+v_1\boldsymbol{b}+w_1\boldsymbol{c})\cdot(u_2\boldsymbol{a}+v_2\boldsymbol{b}+w_2\boldsymbol{c})=R_1R_2\cos\rho$$

$$\cos\rho=\frac{(u_1\boldsymbol{a}+v_1\boldsymbol{b}+w_1\boldsymbol{c})\cdot(u_2\boldsymbol{a}+v_2\boldsymbol{b}+w_2\boldsymbol{c})}{R_1R_2}\tag{1.18}$$

$$R=[u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2+2uvab\cos\gamma+2vwbc\cos\alpha+2uwca\cos\beta]^{\frac{1}{2}}\tag{1.19}$$

七个晶系的正空间两个晶向的夹角和倒易空间两个倒易阵点平面之间夹角的计算公式见表 1.8.

表 1.8　七个晶系的晶体空间点阵的两个晶向的夹角

晶系	正空间$[u_1v_1w_1]$与$[u_2v_2w_2]$[倒易空间$(u_1v_1w_1)^*$与$(u_2v_2w_2)]^*$之间的交角 ρ 的 cosρ
三斜	$\cos\rho=\dfrac{u_1u_2a^2+v_1v_2b^2+w_1w_2c^2+\begin{vmatrix}v_1 & -w_1\\ v_2 & w_2\end{vmatrix}bc\cos\alpha+\begin{vmatrix}w_1 & -u_1\\ w_2 & u_2\end{vmatrix}ca\cos\beta+\begin{vmatrix}u_1 & -v_1\\ u_2 & v_2\end{vmatrix}ab\cos\gamma}{\sqrt{a^2u_1^2+b^2v_1^2+c^2w_1^2+2bcv_1w_1\cos\alpha+2caw_1u_1\cos\beta+2abu_1v_1\cos\gamma}\sqrt{a^2u_2^2+b^2v_2^2+c^2w_2^2+2bcv_2w_2\cos\alpha+2caw_2u_2\cos\beta+2abu_2v_2\cos\gamma}}$
单斜	$\cos\rho=\dfrac{u_1u_2a^2+v_1v_2b^2+w_1w_2c^2+(w_1u_2+w_2u_1)ca\cos\beta}{\sqrt{a^2u_1^2+b^2v_1^2+c^2w_1^2+2caw_1u_1\cos\beta}\sqrt{a^2u_2^2+b^2v_2^2+c^2w_2^2+2caw_2u_2\cos\beta}}$
正交	$\cos\rho=\dfrac{u_1u_2a^2+v_1v_2b^2+w_1w_2c^2}{\sqrt{a^2u_1^2+b^2v_1^2+c^2w_1^2}\sqrt{a^2u_2^2+b^2v_2^2+c^2w_2^2}}$
四方	$\cos\rho=\dfrac{(u_1u_2+v_1v_2)a^2+w_1w_2c^2}{\sqrt{a^2(u_1^2+v_1^2)+c^2w_1^2}\sqrt{a^2(u_2^2+v_2^2)+c^2w_2^2}}$
立方	$\cos\rho=\dfrac{u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2}{\sqrt{u_1^2+v_1^2+w_1^2}\sqrt{u_2^2+v_2^2+w_2^2}}$
三角	$\cos\rho=\dfrac{(u_1u_2+v_1v_2+w_1w_2)+\left(\begin{vmatrix}v_1 & -w_1\\ v_2 & w_2\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}w_1 & -u_1\\ w_2 & u_2\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}u_1 & -v_1\\ u_2 & v_2\end{vmatrix}\right)\cos\alpha}{\sqrt{(u_1^2+v_1^2+w_1^2)+2\cos\alpha(u_1v_1+v_1w_1+w_1u_1)}\sqrt{(u_2^2+v_2^2+w_2^2)+2\cos\alpha(u_2v_2+v_2w_2+w_2u_2)}}$
六角	$\cos\rho=\dfrac{[u_1u_2+v_1v_2-\frac{1}{2}(u_1v_2+u_2v_1)]a^2+w_1w_2c^2}{\sqrt{a^2(u_1^2-u_1v_1+v_1^2)]+c^2w_1^2}\sqrt{a^2(u_2^2-u_2v_2+v_2^2)+c^2w_2^2}}$

2. 晶体空间点阵中两个晶面之间的夹角　晶体正空间点阵中的两个晶面 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$，它们之间的夹角 ψ，对应于倒易空间中两个晶面基矢 $\boldsymbol{G}_1[h_1k_1l_1]^*$ 和 $\boldsymbol{G}_2[h_2k_2l_2]^*$，如图 1.25 所示.

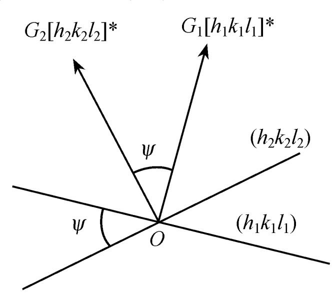


图 1.25　两个晶面间的夹角

$$\boldsymbol{G}_1 = h_1\boldsymbol{a}^* + k_1\boldsymbol{b}^* + l_1\boldsymbol{c}^*; \qquad \boldsymbol{G}_2 = h_2\boldsymbol{a}^* + k_2\boldsymbol{b}^* + l_2\boldsymbol{c}^*$$

利用 $\boldsymbol{G}_1$ 和 $\boldsymbol{G}_2$ 的标量积，可求得 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$ 两个晶面的夹角 ψ.

$$\boldsymbol{G}_1 \cdot \boldsymbol{G}_2 = (h_1\boldsymbol{a}^* + k_1\boldsymbol{b}^* + l_1\boldsymbol{c}^*) \cdot (h_2\boldsymbol{a}^* + k_2\boldsymbol{b}^* + l_2\boldsymbol{c}^*) = G_1G_2\cos\psi,$$

$$\cos\psi = \frac{(h_1\boldsymbol{a}^* + k_1\boldsymbol{b}^* + l_1\boldsymbol{c}^*) \cdot (h_2\boldsymbol{a}^* + k_2\boldsymbol{b}^* + l_2\boldsymbol{c}^*)}{G_1G_2} \tag{1.20}$$

$$G = [h^2(\boldsymbol{a}^*)^2 + k^2(\boldsymbol{b}^*)^2 + l^2(\boldsymbol{c}^*)^2 + 2kl(\boldsymbol{b}^* \cdot \boldsymbol{c}^*) + 2hl(c^* \cdot \boldsymbol{a}^* + 2hk(\boldsymbol{a}^* \cdot \boldsymbol{b}^*)]^{\frac{1}{2}} \tag{1.21}$$

利用式(1.10)和(1.16a)可以求得如表 1.9 所列的七个晶系正空间两个晶面夹角 ψ 值的计算公式.

3. 晶体空间点阵中晶向基矢 $\boldsymbol{R}$ 与晶面 (hkl) 的夹角　正空间点阵中的一个晶向基矢 $\boldsymbol{R} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}$ 与晶面 (hkl) 为 $90° - \psi$，则基矢 $\boldsymbol{R}$ 与晶面 (hkl) 在倒易点阵中基矢 $\boldsymbol{G} = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$ 之间的夹角为 ψ，如图 1.26 所示.

$\boldsymbol{R}$ 与 $\boldsymbol{G}$ 的标量积为

$$\boldsymbol{R} \cdot \boldsymbol{G} = (u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c}) \cdot (h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*) = RG\cos\psi \tag{1.22}$$

根据式(1.7)和(1.8)，可得

$$\cos\psi = \frac{hu + kv + lw}{RG} \tag{1.23}$$

式(1,23)中的 R 和 G 可按式(1.19)和(1.21)计算，如果 $\psi = 90°$，即 $\boldsymbol{R} \perp \boldsymbol{G}$，则基矢 $[u\ v\ w]$ 与晶面 (hkl) 平行. 如果 $\psi = 0$，即 $\boldsymbol{R} /\!/ \boldsymbol{G}$，则基矢 $[u\ v\ w]$ 垂直于晶面 (hkl).

表 1.9　七个晶系的晶体空间点阵的两个晶面的夹角

晶系	倒易空间$[h_1k_1l_1]^*$与$[h_2k_2l_2]^*$[正空间$(h_1k_1l_1)$与$(h_2k_2l_2)$]之间的交角 ψ 的 cosψ
三斜	$\cos\psi=\dfrac{h_1h_2a^{*2}+k_1k_2b^{*2}+l_1l_2c^{*2}+\begin{vmatrix}k_1 & -l_1\\ k_2 & l_2\end{vmatrix}b^*c^*\cos\alpha^*+\begin{vmatrix}l_1 & -h_1\\ l_2 & h_2\end{vmatrix}c^*a^*\cos\beta^*+\begin{vmatrix}h_1 & -k_1\\ h_2 & k_2\end{vmatrix}a^*b^*\cos\gamma^*}{G_1G_2}$ $G^2=\dfrac{1}{v^2}[h^2b^2c^2\sin^2\alpha+k^2c^2a^2\sin^2\beta+l^2a^2b^2\sin^2\gamma$ $+2hkabc^2(\cos\alpha\cos\beta-\cos\gamma)+2kla^2bc(\cos\beta\cos\gamma-\cos\alpha)+2lhab^2c(\cos\alpha\cos\gamma-\cos\beta)]$ $v^2=a^2b^2c^2(1-\cos^2\alpha-\cos^2\beta-\cos^2\gamma+2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)$
单斜	$\cos\psi=\dfrac{\dfrac{h_1h_2}{a^2\sin^2\beta}+\dfrac{k_1k_2}{b^2}+\dfrac{l_1l_2}{c^2\sin^2\beta}-\dfrac{(h_1l_2+h_2l_1)\cos\beta}{ac\sin^2\beta}}{\sqrt{\dfrac{h_1{}^2}{a^2\sin^2\beta}+\dfrac{k_1{}^2}{b^2}+\dfrac{l_1{}^2}{c^2\sin^2\beta}-\dfrac{2h_1l_1\cos\beta}{ac\sin^2\beta}}\sqrt{\dfrac{h_2{}^2}{a^2\sin^2\beta}+\dfrac{k_2{}^2}{b^2}+\dfrac{l_2{}^2}{c^2\sin^2\beta}-\dfrac{2h_2l_2\cos\beta}{ac\sin^2\beta}}}$
正交	$\cos\psi=\dfrac{h_1h_2/a^2+k_1k_2/b^2+l_1l_2/c^2}{\sqrt{h_1{}^2/a^2+k_1{}^2/b^2+l_1{}^2/c^2}\sqrt{h_2{}^2/a^2+k_2{}^2/b^2+l_2{}^2/c^2}}$
四方	$\cos\psi=\dfrac{(h_1h_2+k_1k_2)/a^2+l_1l_2/c^2}{\sqrt{(h_1{}^2+k_1{}^2)/a^2+l_1{}^2/c^2}\sqrt{(h_2{}^2+k_2{}^2)/a^2+l_2{}^2/c^2}}$
立方	$\cos\psi=\dfrac{h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2}{\sqrt{h_1{}^2+k_1{}^2+l_1{}^2}\sqrt{h_2{}^2+k_2^2+l_2{}^2}}$
三角	$\cos\psi=\dfrac{\left[(h_1h_2+k_1k_2+l_1l_2)+\begin{vmatrix}k_1 & -l_1\\ k_2 & l_2\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}l_1 & -h_1\\ l_2 & h_2\end{vmatrix}+\begin{vmatrix}h_1 & -k_1\\ h_2 & k_2\end{vmatrix}\right]\dfrac{-\cos\alpha\sin^2\alpha}{1+\cos\alpha}}{\sqrt{(h_1{}^2+k_1{}^2+l_1{}^2)+2(h_1k_1+k_1l_1+l_1h_1)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}\sqrt{(h_2{}^2+k_2{}^2+l_2{}^2)+2(h_2k_2+k_2l_2+l_2h_2)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)}}$
六角	$\cos\psi=\dfrac{\dfrac{4}{3a^2}[h_1h_2+k_1k_2+\dfrac{1}{2}(h_1k_2+h_2k_1)]+\dfrac{l_1l_2}{c^2}}{\sqrt{\dfrac{4}{3a^2}(h_1{}^2+h_1k_1+k_1{}^2)+\dfrac{l_1{}^2}{c^2}}\sqrt{\dfrac{4}{3a^2}(h_2{}^2+h_2k_2+k_2{}^2)+\dfrac{l_2{}^2}{c^2}}}$

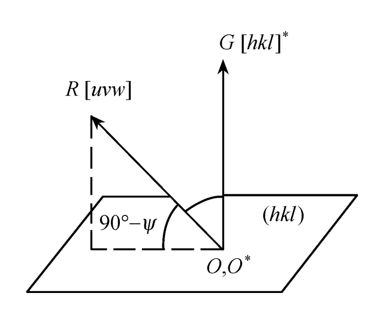


图 1. 26　晶向与晶面之间夹角图示

§1. 7　14 种布拉维(Bravais)点阵

晶体的空间点阵是晶体内部结构中物质点三维周期排列的一种几何抽象,它可以分割为无限多的平行六面体. 如何从无穷多的平行六面体中抽选出既能充分代表晶体内部的全部结构特性,又能适应阵点对称性的最小的平行六面体. 这是晶体学十分重要的课题. 布拉维于 1850 年提出了选择平行六面体(后称为布拉维点阵或布拉维格子)的三条基本原则:

(1) 所选择的平行六面体必须充分反映出空间点阵的点群和平移群(空间点阵所有平移矢量的集合),即平行六面体的特征必须与整个晶体点阵的晶系特征相一致.

(2) 所选择的平行六面体中各个棱之间夹角为直角的数目最多,不为直角者应尽可能地接近于直角.

(3) 在满足上述(1)与(2)条件后,所选择的平行六面体单胞的体积应为最小.

每一种平行六面体单胞的形状和大小根据布拉维所提出的原则,可用轴长(基矢)$\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 和轴间(棱间)夹角 α,β,γ 来标记,a,b,c,α,β,γ 被称为点阵常数或晶胞(单胞)参数. 七类晶系所相应的点阵常数见表 1. 10.

对于平行六面体单胞,为不破坏点阵的周期性,所附加的阵点只能在平行六面体单胞的面中心或体中心位置.

对于三斜晶系,其对称性最低,任一初基点阵(P)都符合布拉维所提出的三原则,因此只有一种初基点阵(P)的型式.

对于单斜晶系,存在着初基单斜点阵 P 和侧面心 C 单斜点阵两种型式,因为侧面心 A 单斜点阵等效于侧面 C 单斜点阵. 而侧面心 B 单斜点阵可变换成体积减小一半的初基单斜点阵. 单斜体心 I 和面心点阵 F 可分别转换成体积不变和体积减小一半的侧面心 C 单斜点阵.

对于正交晶系有四种布拉维点阵,即初基正交点阵 P、侧面心正交点阵 C(侧面心 A 和 B 等效于侧面心 C)、体心正交点阵 I 和面心正交点阵 F.

对于三角晶系只有三角菱面体单胞 R. 三角底心点阵 C 与晶系的对称性不符. 体心三角点阵 I 和面心三角点阵 F 则都可分别变换为菱形初基点阵 R.

对于六角晶系,由于六次对称轴的要求,不破坏空间点阵的周期性,所选取的单位晶胞只可能是由三个呈菱方柱形的初基点阵 P 合并成六角底心点阵 C. 取其中一个菱方柱形平行六面体,$a = b \neq c$,$\alpha = \beta = 90°$,$\gamma = 120°$,作为单位晶胞. 因此六角晶系只可能有一种布拉维点阵,即初基六角点阵 P.

对于四方晶系,只有两种布拉维点阵:初基 P 四方点阵和体心四方点阵 I. 因为底心四方点阵 C,可转换到初基四方点阵 P. 面心四方点阵 F 可转换为体心四方点阵 I,而不破坏它们的对称性,并符合单胞体积最小的原则.

对于立方晶系有三种布拉维点阵,即初基 P 立方点阵,体心立方点阵 I 和面心立方点阵 F. 因为侧面心点阵将破坏立方晶系的对称性.

布拉维推导得 14 种点阵型式,见表 1.10 和图 1.27,其中七种属初基点阵(P),每个晶系有一种. 两种底心点阵(C)型式分别属单斜和正交晶系;三种体心点阵(I)型式分别属正交、四方和立方晶系;两种面心点阵(F)型式分别属正交和立方晶系.

初基点阵(P)中的阵点只分布在平行六面体单胞的八个顶点位置,而每一个顶点同时为八个平行六面体单胞所共有. 即每个平行六面体单胞只有一个阵点. 底心点阵除了平行六面体单胞的顶点外,还有两个面中心为两个平行六面体共有的阵点,因此,底心点阵的每一个平行六面体含两个阵点. 体心点阵除了平行六面体单胞的顶点外,在体中心还附加了一个阵点,因此每个体心点阵的平行六面体含两个阵点. 面心点阵除了平行六面体的顶角外,在平行的六个面中心还附加了为两个平行六面体共有的阵点,因此,每个面心点阵的平行六面体含 4 个阵点. 14 种布拉维点阵的阵点坐标见表 1.10.

初基点阵(P)任何晶面指数(hkl)的衍射均可出现. 底心点阵(C)只出现 $h + k = 2n$,l 为任何值的衍射(底心点阵(A)与(B)等效于底心点阵(C),只是 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 轴相互对调). 体心点阵(I)出现衍射的条件是晶面指数 $h + k + l = 2n$. 面心点阵(F)只出现晶面指数 h,k,l 全为奇数或全为偶数的衍射.

表 1.10　七个晶系的点阵常数及其布拉维(Bravais)点阵

晶系	单位平行六面体的形状	点阵常数	布拉维点阵	阵点数	阵点坐标
立方(等轴)	轴单位:$a=b=c$ 轴间角:$\alpha=\beta=\gamma=90°$ 坐标原点:$O(000)$	a	P 点阵,见图 1.27(12)	1	(000)
			I 点阵,见图 1.27(13)	2	(000),$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$
			F 点阵,见图 1.27(14)	4	(000),$\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$,$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$,$\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$
四方	轴单位:$a=b\neq c$ 轴间角:$\alpha=\beta=\gamma=90°$ 坐标原点:$O(000)$	a,c	P 点阵,见图 1.27(10)	1	(000)
			I 点阵,见图 1.27(11)	2	(000),$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$
六角	轴单位:$a=b\neq c$ 轴间角:$\alpha=\beta=90°,\gamma=120°$ 坐标原点:$O(000)$	a,c	P 点阵,见图 1.27(8)	1	(000)
三角	轴单位:$a=b=c$ 轴间角:$\alpha=\beta=\gamma\neq 90°$ 坐标原点:$O(000)$	a,α	R 点阵,见图 1.27(9)	1	(000)
正交	轴单位:$a\neq b\neq c$ 轴间角:$\alpha=\beta=\gamma=90°$ 坐标原点:$O(000)$	a,b,c	P 点阵,见图 1.27(4)	1	(000)
			C 点阵*,见图 1.27(5)	2	(000),$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$
			I 点阵,见图 1.27(6)	2	(000),$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$
			F 点阵,见图 1.27(7)	4	(000),$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$,$\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$,$\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$
单斜	轴单位:$a\neq b\neq c$ 轴间角:$\alpha=\gamma=90°,\beta\neq 90°$ 坐标原点:$O(000)$	a,b,c,β	P 点阵,见图 1.27(2)	1	(000)
			C 点阵,见图 1.27(3)	2	(000),$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$
三斜	轴单位:$a\neq b\neq c$ 轴间角:$\alpha\neq\beta\neq\gamma\neq 90°$ 坐标原点:$O(000)$ (任意形状)	$a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$	P 点阵,见图 1.27(1)	1	(000)

* 侧面心 A 和 B 等效于侧面 C 心.

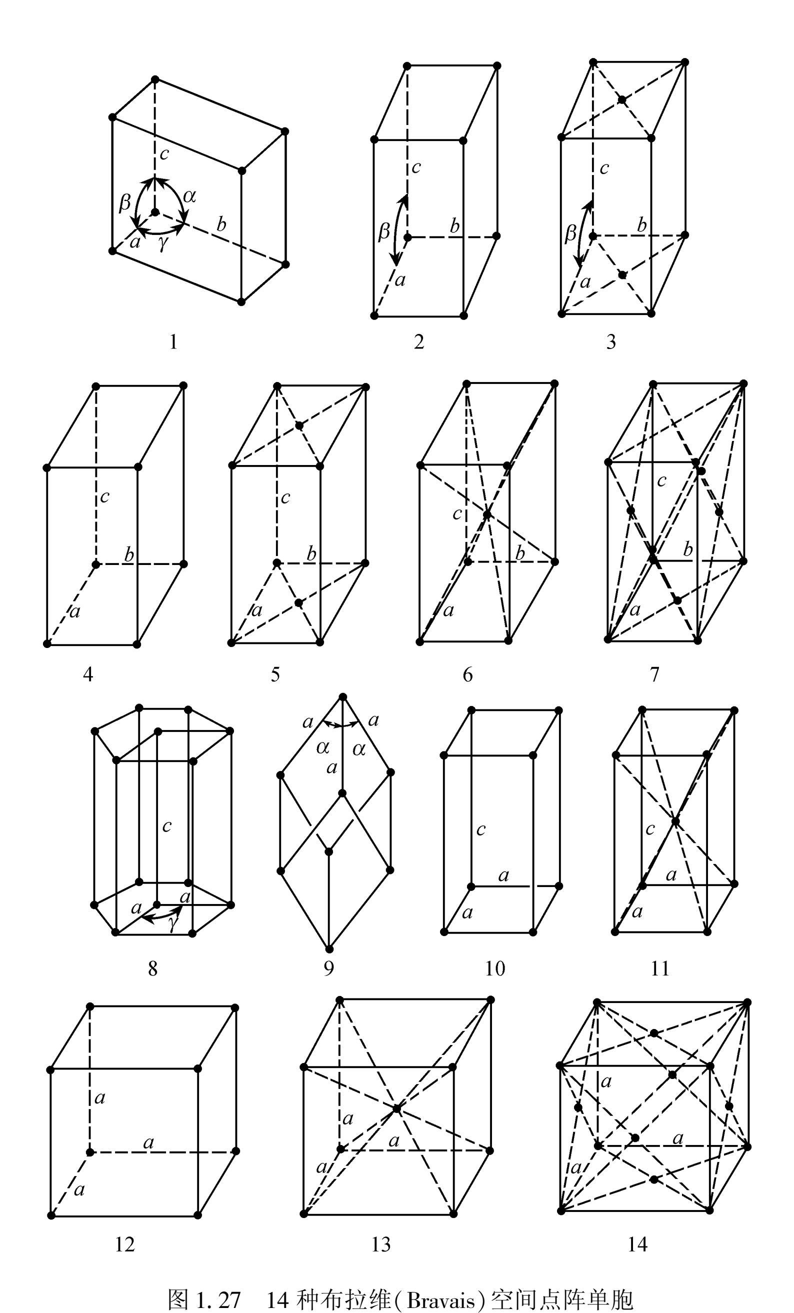


图 1.27　14 种布拉维(Bravais)空间点阵单胞

1. 三斜晶系；　2,3. 单斜晶系；　4,5,6,7. 正交晶系；　8. 六角晶系；
9. 菱面体三角晶系；　10,11. 四方晶系；　12,13,14. 立方晶系

§1.8　微观空间对称元素的组合

1.8.1　晶体的微观对称元素

晶态物质的微观内部结构是物质点在无限空间内作周期性的排列. 物质点分布的不连续性和间断性是一切物质在微观空间中分布的共同特点. 然而,物质点在微观空间中的不连续性却是严格周期地排列. 由于物质点在三维空间分布具有严格的周期性,表征晶态物质对称性的对称元素在微观空间中的分布也同样具有严格三维的周期性. 因而在晶体的微观结构中,为使此无限对称的图中某一独立对称部分(结构基元)与另一对称等效部分(对称等效的结构基元)得以重合,除了有与宏观相同的对称元素外,还存在有带平移量的微观的对称元素.

1. 平移　微观结构对称操作中的平移称为平移对称操作,或简称平移操作.

由于晶体结构严格的周期性,点阵图像平移后,其中每一个阵点可保持原样不动. 在任何晶体结构中平移的方向将是无限多的. 为方便起见,可用二维图来说明,见图 1.28. 平移的方向可以无限多,但是,为了表征晶体的周期性和点阵图像,不需要取全部可能的平移,只需取三个不共面的平移矢量就够了. 一般以交点为原点,取布拉维点阵的平行六面体单胞的基矢 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 作为晶体结构的三个方向的平移.

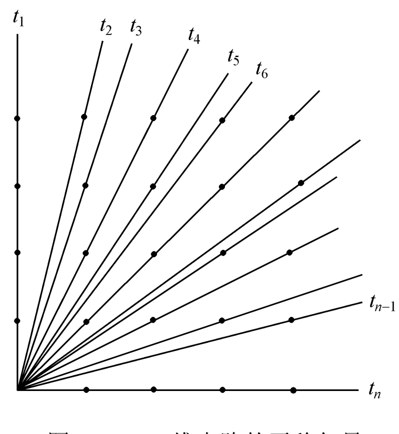


图 1.28　二维点阵的平移矢量

2. 螺旋轴(n_s)　螺旋轴 n_s 是旋转与平移的复合操作. 当对称图像围绕螺旋轴 n_s 旋转 $2\pi/n$ 角度后再沿螺旋轴的平行方向平移$\frac{s}{n}\boldsymbol{t}$ 距离,使对称图像的等同部分重合. n 为旋转轴次,s 为小于 n 的正整数 $s=1,2,3,\cdots,n-1$. $\boldsymbol{t}$ 为与平移矢量相

平行的点阵基矢,如 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 等.

与旋转轴相对应的螺旋轴 n_s 有:2_1;3_1,3_2;4_1,4_2,4_3;6_1,6_2,6_3,6_4,6_5.

在同轴次的螺旋轴 n_s 中,当 $s < n/2$ 时,通常称这样的螺旋轴为右旋螺旋轴,如 3_1,4_1,6_1,6_2 等. 凡 $n/2 < s < n$ 时,称为左旋螺旋轴,如 3_2,4_3,6_4,6_5 等. 当 $s = n/2$时,螺旋轴的左、右旋转是等效的,无左、右之分,称这样的螺旋轴为中性螺旋轴. 如 2_1,4_2,6_3 等.

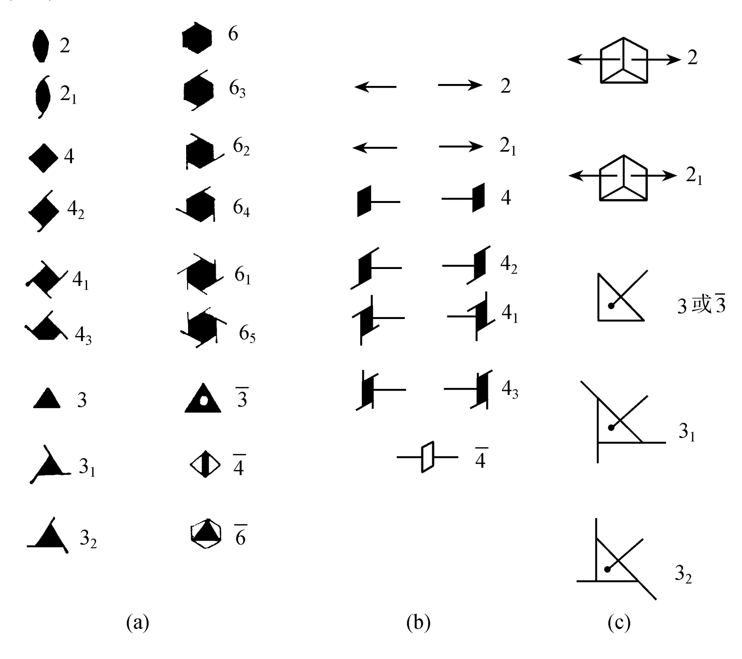


图 1.29　旋转轴与螺旋轴的图示符号

(a) 垂直于图面;(b) 平行于图面;(c) 与图面斜交

旋转轴和螺旋轴在不同方向的图示符号见图 1.29(包括垂直图面、平行图面以及与图面斜交). 与 z 轴平行的各种螺旋轴的坐标与一般位置等效点系坐标的关系见表 1.11.

3. 滑移面　滑移面为反映面和平移的复合操作,滑移面有五种类型:a,b,c,n 和 d. 滑移面 a,b,c 的对称操作分别为对称图像经滑移面反映后分别沿平行于 x,y,z 方向平移$\frac{1}{2}a$,$\frac{1}{2}b$ 或$\frac{1}{2}c$,使对称图像的等同部分重合. 滑移面 n 为经反映后平移$\frac{1}{2}(a+b)$ 或$\frac{1}{2}(b+c)$ 或$\frac{1}{2}(c+a)$. 而滑移面 d 则是图像经反映后平移$\frac{1}{4}(a+b)$或$\frac{1}{4}(b+c)$或$\frac{1}{4}(c+a)$,使图像复原.

滑移面在不同方向的图示符号见图 1.30.

表 1.11　螺旋对称轴的坐标与一般位置等效点系坐标的关系

螺旋对称轴类型和坐标	一般位置的等效点系坐标
$2_1(abz)$	(xyz)；$\left(2a-x,2b-y,\frac{1}{2}+z\right)$
$3_1(abz)$	(xyz)；$\left(a+b-y,2b-a+x-y,\frac{1}{3}+z\right)$；$\left(2a-b-x+y,a+b-x,\frac{2}{3}+z\right)^{*}$
$4_1(abz)$	(xyz)；$\left(a+b-y,b-a+x,\frac{1}{4}+z\right)$；$\left(2a-x,2b-y,\frac{1}{2}+z\right)$；$\left(a-b+y,a+b-x,\frac{3}{4}+z\right)^{**}$
$6_1(abz)$	(xyz)；$\left(b+x-y,b-a+x,\frac{1}{6}+z\right)$；$\left(a+b-y,2b-a+x-y,\frac{1}{3}+z\right)$；$\left(2a-x,2b-y,\frac{1}{2}+z\right)$；$\left(2a-x+y,a+b-z,\frac{2}{3}+z\right)$；$\left(a-b+y,a-x+y,\frac{5}{6}+z\right)^{***}$

注：对于旋转对称轴，等效点系 x,y 值相同，z 值不加滑移量.

* 对于 3_2 螺旋轴，等效点系 x,y 值相同，z 值依次递增滑移量 $\frac{2}{3}$.

** 对于 4_2 和 4_3 螺旋轴，等效点系 x,y 值相同，z 值依次分别递增滑移量 $\frac{2}{4}$ 和 $\frac{3}{4}$.

*** 对于 $6_2,6_3,6_4$ 和 6_5 螺旋轴，等效点系 x,y 值相同，z 值依次分别递增滑移量 $\frac{2}{6},\frac{3}{6},\frac{4}{6}$ 和 $\frac{5}{6}$.

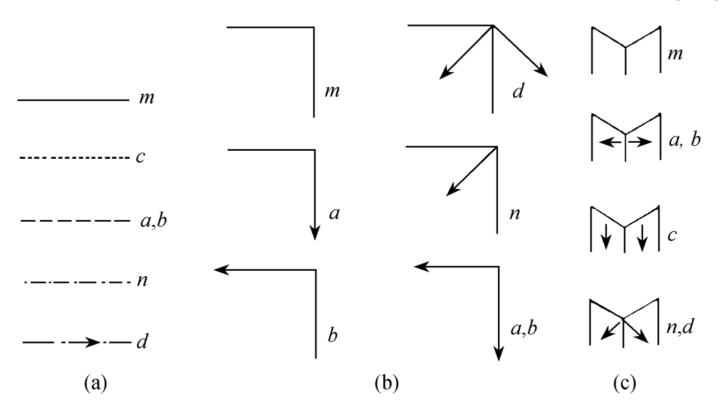


图 1.30　对称面与滑移面的图示符号

(a)垂直于图面；(b)平行于图面；(c)与图面斜交

不同滑移面的坐标与一般位置等效点系坐标的关系见表 1.12.

在微观空间结构中，由于平移对称操作的出现，使晶体的微观对称元素的种类

表 1.12　滑移对称面的坐标与一般位置等效点系坐标的关系

滑移面类型和坐标	一般位置的等效点系坐标
$a(xya)$	(xyz)；$\left(\frac{1}{2}+x,y,2a-z\right)$
$b(xyb)$	(xyz)；$\left(x,\frac{1}{2}+y,2b-z\right)$
$c(abz)$	(xyz)；$(2a-x,2b-y,\bar{z})$
$n(ayz)$	(xyz)；$\left(2a-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+z\right)$
$d(xbz)$	(xyz)；$\left(\frac{1}{4}+x,2b-y,\frac{1}{4}+z\right)$；$\left(\frac{1}{2}+x,2b+y,\frac{1}{2}+z\right)$；$\left(\frac{3}{4}+x,2b-y,\frac{3}{4}+z\right)$

注：其他位置的滑移面可同理类推.

和性质增添了许多. 平移对称操作本身以及它与自身对称操作和它与反演对称操作的复合都没有产生新的对称元素. 而平移对称操作与反映对称操作复合导致各种滑移对称面. 平移对称操作与绕轴旋转对称操作复合将产生各种轴次的具有不同平移量的螺旋对称轴. 因此在微观空间对称元素共有下列的 26 种：

$$1,\bar{1},m,a,b,c,n,d,2,2_1,3,\bar{3},3_1,3_2,$$
$$4,\bar{4},4_1,4_2,4_3,6,\bar{6},6_1,6_2,6_3,6_4,6_5$$

在晶体内部微观结构中,上述 26 种微观对称元素,以及初基平移、非初基平移的共同组合称为空间对称群,或称空间对称类型,简称空间群. 在晶体微观结构中可能存在的空间对称类型有 230 种,通常称为 230 种空间群.

1.8.2　微观空间对称元素与周期平移的组合

除了§1.3 所叙述的宏观对称元素组合,同样可用于微观结构外,在晶体内部微观结构中由于存在平移对称操作,另外还出现了周期平移与对称元素的组合. 本节着重介绍对称中心、对称反映面和滑移面、旋转轴和螺旋轴等与周期平移的组合.

在晶体的微观结构中,对称元素包括对称中心,对称面(反映面和滑移面)和对称轴(旋转轴和螺旋轴),在三维空间中是无限延伸的,对称元素与其平行的周期平移组合,不派生新的对称内容. 与对称元素斜交的周期平移,可分解为与对称元素平行和垂直的两部分平移. 因此微观对称元素的组合,当只考虑与周期平移组合时,只需讨论对称元素与垂直它的周期平移的组合.

1. 对称中心与周期平移的组合　对称中心与周期平移的组合将必在平移方向的半周期位置出现另一对称中心. 令初始的对称中心位于单胞坐标系的原点,即 $\bar{1}(000)$,如图 1.31 所示.

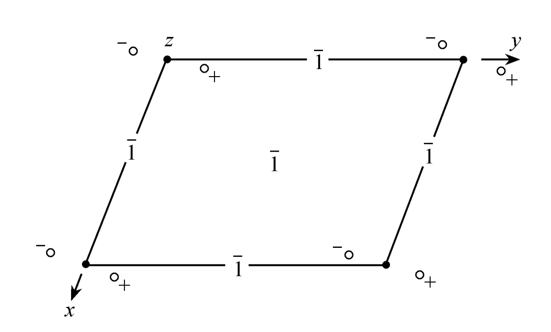


图 1.31　对称中心与平移的组合

初始对称中心用小黑点表示，新派生的对称中心用国际符号 $\bar{1}$ 表示

假设有一初始阵点(x,y,z)，经原点对称中心的对称操作，得到另一等效点$(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$．它们沿单胞的 $\boldsymbol{a}$ 方向平移一个周期 $\boldsymbol{t}_a$．其周期平移的等效点为$(1+x,y,z)$和$(1-x,\bar{y},\bar{z})$．综合考虑这四个等效点不难发现在(x,y,z)与$(1-x,\bar{y},\bar{z})$之间和$(\bar{x},\bar{y},\bar{z})$与$(1+x,y,z)$之间都同样在 $\boldsymbol{a}$ 方向半周期位置上，派生另一对称中心 $\bar{1}\left(\frac{1}{2}00\right)$．同理在其他方向的平移，例如平移 $\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_c$，将分别派生新的对称中心 $\bar{1}\left(0\frac{1}{2}0\right)$ 和 $\bar{1}\left(00\frac{1}{2}\right)$．在面对角线平移 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$，$\boldsymbol{t}_b+\boldsymbol{t}_c$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_c$，将相应分别产生新的对称中心 $\bar{1}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}0\right)$，$\bar{1}\left(0\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$ 和 $\bar{1}\left(\frac{1}{2}0\frac{1}{2}\right)$．沿体对角线平行 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b+\boldsymbol{t}_c$，将产生位于$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$处新的对称中心.

对称中心的坐标位置如为 $\bar{1}(abc)$，则一般位置的等效点系坐标为(x,y,z)和$(2a-x,2b-y,2c-z)$.

2. 对称面（反映对称面和滑移对称面）与周期平移的组合

(1) 反映对称面与垂直于它的平移 $\boldsymbol{t}_1$ 组合将派生另一对称面，它与初始对称面平行，且相距半周期 $\boldsymbol{t}/2$.

设一反映对称面 $m(x0z)$，其一般位置的等效点(xyz)和$(x\bar{y}z)$．垂直于对称面方向 $\boldsymbol{t}_b$ 平移的等效点为$(x,1+y,z)$和$(x,1-y,z)$．四个等效点交叉组合，在位于$\left(x\ \frac{1}{2}\ z\right)$处派生一新的对称面，如图 1.32 所示.

(2) 滑移面与垂直于它的平移 $\boldsymbol{t}_1$ 组合，将派生另一滑移面，它与初始滑移面平行且相隔半周期 $\boldsymbol{t}/2$.

设有一滑移面 $n(0yz)$，其一般位置的等效点为(xyz)和$\left(\bar{x},\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+z\right)$，与 $\boldsymbol{t}_a$

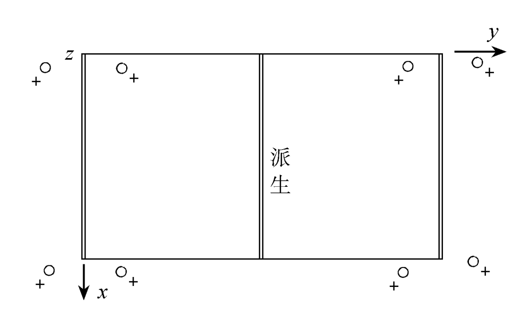


图 1.32 反映对称面 $m(x0z)$ 与平移 $\boldsymbol{t}_b$ 的组合示意图

平移组合后等效点为$(1+x,y,z)$，$\left(1-x,\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+z\right)$. 四个等效点交叉组合，派生了位于$\left(\frac{1}{2}yz\right)$处的另一 n 滑移面，如图 1.33 所示.

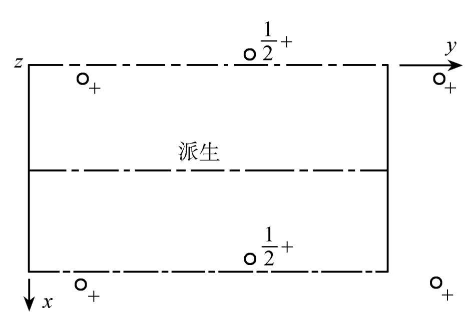


图 1.33 滑移面 $n(0yz)$ 与平移 $\boldsymbol{t}_a$ 组合的示意图

对于 a,b,c,d 滑移面与垂直它的平移组合，同样可以推导得在平行方向，相隔半周期，与初始滑移面相平行的相应的 a,b,c,d 滑移面.

3. 一次旋转对称轴与周期平移组合　一次旋转轴与不同方向的周期平移，例如 $\boldsymbol{t}_a,\boldsymbol{t}_b,\boldsymbol{t}_c,\cdots$等的组合仍为不同方向的平移，不派生新的对称内容.

4. 二次对称轴与周期平移的组合

(1) 二次旋转轴与其垂直平移组合，在平移方向半周期处将派生与初始二次旋转轴相平行的另一个二次旋转轴.

假设单胞中有一初始二次旋转轴垂直于 xy 平面 $2(00z)$，则垂直于 $2(00z)$ 二次旋转轴的平移有 $\boldsymbol{t}_a,\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$.

二次旋转轴 $2(00z)$ 的一般等效点为(x,y,z)，$(\bar{x},\bar{y},z)$，这两个等效点沿 $\boldsymbol{t}_a$ 方向的周期平移分别得$(1+x,y,z)$和$(1-x,\bar{y},z)$. 这四个等效点重新组合，从图 1.34 可见，在 $\boldsymbol{t}_a$ 方向上相隔半周期派生一个与初始二次旋转轴 $2(00z)$ 相平行的

另一个二次旋转轴 $2\left(\frac{1}{2}0z\right)$. 同理沿 $\boldsymbol{t}_b$ 方向平移,可派生二次旋转轴 $2\left(0\ \frac{1}{2}z\right)$,沿 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 方向平移,可派生二次旋转轴 $2\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$.

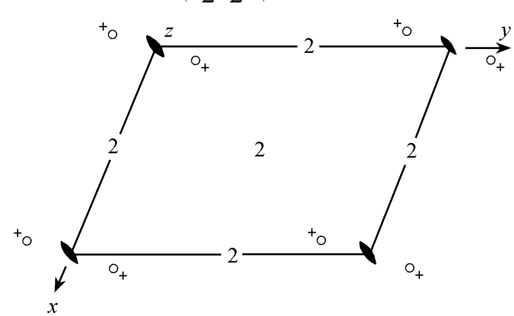


图 1.34　晶胞的二次旋转轴 2(00z) 与周期平移组合示意图

图示符号为初始二次旋转轴,国际符号 2 为派生的二次旋转轴

垂直于 $x-z$ 平面的二次旋转轴 $2(0y0)$ 与垂直于它的周期平移 $\boldsymbol{t}_a,\boldsymbol{t}_c$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_c$ 的组合,同理可分别在平移方向的半周期处派生出二次旋转轴 $2\left(\frac{1}{2}\ y\ 0\right)$, $2\left(0\ y\ \frac{1}{2}\right)$ 和 $2\left(\frac{1}{2}\ y\ \frac{1}{2}\right)$. 对于垂直于 $y-z$ 平面的二次旋转轴 $2(x00)$,与周期平移的组合同样可派生出 $2\left(x\ \frac{1}{2}\ 0\right)$,$2\left(x\ 0\ \frac{1}{2}\right)$ 和 $2\left(x\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$ 二次旋转轴.

(2) 二次螺旋对称轴与垂直方向周期平移的组合,将在平移方向半周期处派生与初始二次螺旋轴相平行的另一个二次螺旋对称轴.

初始二次螺旋对称轴 $2_1(00z)$ 与晶胞的 z 轴重合,则与螺旋轴 $2_1(00z)$ 垂直的周期平移有 $\boldsymbol{t}_a,\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$. 如图 1.35 所示. 这种情况与二次旋转轴和垂直周期平移组合情况相同,将分别在半周期 $\boldsymbol{t}_a/2,\boldsymbol{t}_b/2$ 和 $(\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b)/2$ 位置派生与初始螺旋轴 $2_1(00z)$ 相平行的二次螺旋轴 $2_1\left(\frac{1}{2}\ 0\ z\right)$,$2_1\left(0\ \frac{1}{2}\ z\right)$ 和 $2_1\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z\right)$.

同理,对于与 y 轴重合的二次螺旋轴 $2_1(0y0)$,与垂直于它的周期平移 $\boldsymbol{t}_a$, $\boldsymbol{t}_c$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_c$ 组合后,将相应派生 $2_1\left(\frac{1}{2}\ y\ 0\right)$,$2_1\left(0\ y\ \frac{1}{2}\right)$ 和 $2_1\left(\frac{1}{2}\ y\ \frac{1}{2}\right)$ 等二次螺旋轴. 对于与 x 轴重合的二次螺旋轴 $2_1(x00)$,与垂直于它的周期平移 $\boldsymbol{t}_b,\boldsymbol{t}_c$ 和 $\boldsymbol{t}_b+\boldsymbol{t}_c$ 组合后,将派生相应的二次螺旋轴 $2_1\left(x\ \frac{1}{2}\ 0\right)$,$2_1\left(x\ 0\ \frac{1}{2}\right)$ 和 $2_1\left(x\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$.

5. 三次对称轴与周期平移的组合　三次轴在三角晶系中有 H 取向和 R 取向两种情况. 在 H 取向中三次轴与晶体学的 z 轴重合,并与 x 轴和 y 轴垂直. 垂直于

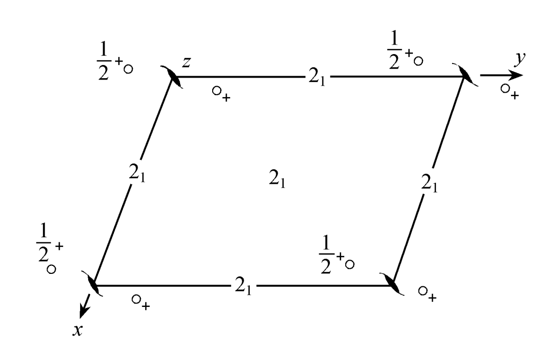


图 1.35　二次螺旋轴 $2_1(00z)$ 与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$, $\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 的组合

图示符号为初始二次螺旋轴,国际符号 2_1 为派生二次螺旋轴

三次轴的周期平移有 $\boldsymbol{t}_a$,$\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$. 在 R 取向情况中,三次轴的方向与其 x,y,z 轴的中分线方向,即周期平移 $\boldsymbol{t}'_a+\boldsymbol{t}'_b+\boldsymbol{t}'_c$ 的方向相平行($\boldsymbol{t}'$ 为 R 取向的基矢,$|\boldsymbol{t}'_a|=|\boldsymbol{t}'_b|=|\boldsymbol{t}'_c|$). 在这种情况下,首先必须将周期平移 $\boldsymbol{t}'_a$,$\boldsymbol{t}'_b$ 和 $\boldsymbol{t}'_c$ 分解为平行和垂直于三次轴的两部分. 然后观察三次轴与其垂直的平移分量的组合. 分解后的分量可以用三个新的周期平移 $\boldsymbol{t}'_{aH}$,$\boldsymbol{t}'_{bH}$ 和 $\boldsymbol{t}'_{cH}$ 来表达,它们同样具有 H 取向的性质,但晶胞已从 R 取向的简单晶胞变换成复晶胞.

三次轴是一种奇次轴,它与二次轴不同. 三次轴与单独一个垂直于它的周期平移相组合不可能派生任何新的对称轴. 三次轴必须与两个垂直于它的周期平移相组合才能派生新的对称轴.

(1) 与 z 轴重合的三次旋转轴 $3(00z)$ 与垂直它的周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 或 $\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 的组合将派生另一个三次旋转轴. 如图 1.36 所示.

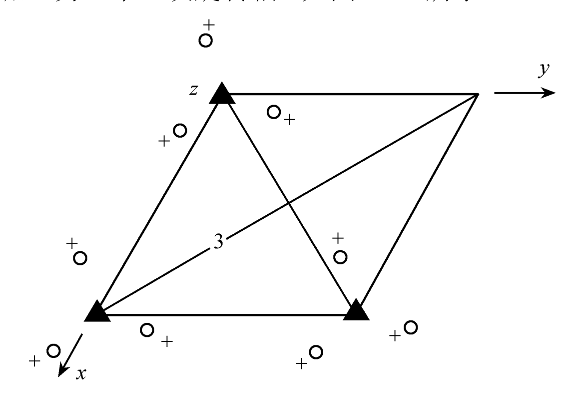


图 1.36　三次轴 $3(00z)$ 与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 同时组合

图示符号为初始三次轴,国际符号 3 为派生三次轴

初始 $3(00z)$ 的一般位置等效点为

$$(x,y,z);(\bar{y},x-y,z);(\bar{x}+y,\bar{x},z)$$

沿 $\boldsymbol{t}_a$ 周期平移的对称等效点

$$(1+x,y,z);(1-y,x-y,z);(1-x+y,\bar{x},z)$$

沿 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 周期平移的对称等效点

$$(1+x,1+y,z);(1-y,1+x-y,z);(1-x+y,1-x,z)$$

将上述 9 个等效点重新组合成下述三组:

(i) (x,y,z); $(1-y,x-y,z)$; $(1-x+y,1-x,z)$

(ii) $(\bar{y},x-y,z)$; $(1-x+y,\bar{x},z)$; $(1+x,1+y,z)$

(iii) $(\bar{x}+y,\bar{x},z)$; $(1+x,y,z)$; $(1-y,1+x-y,z)$

从上列(i),(ii),(iii)各组内 3 个等效点之间的对称等效关系,都可以导出一个新的三次旋转轴 $3(abz)$, 其等效点为 (x,y,z),$(a+b-y,2b-a+x-y,z)$ 和 $(2a-b-x+y,a+b-x,z)$. 派生的三次旋转轴在 $x-y$ 平面的位置为 $a=2/3,b=1/3$ 即 $x=2/3,y=1/3$ 平行于 z 轴的三次旋转对称轴 $3\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$.

同理,不难推导出,三次旋转轴 $3(00z)$ 与垂直它的周期平移 $\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 的组合将派生出另一位于 $x=1/3,y=2/3$ 平行于 z 轴的新的三次旋转轴 $3\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$.

(2) 三次旋转反演轴相当于三次旋转轴加一对称中心的复合 $\bar{3}=3+\bar{1}$. 三次旋转反演轴 $\bar{3}(00z)$ 与垂直于它周期平移组合. 等同于三次旋转轴与垂直于它的周期平移组合,再加上对称中心与周期平移组合的结果. 即在平移方向的半周期位置派生另一对称中心 $\bar{1}$, 和与垂直它的两个周期平移组合分别在 $\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$ 和 $\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$ 位置派生出另一三次旋转轴. 见图 1.37 所示.

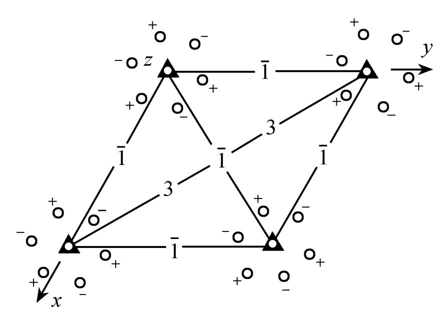


图 1.37　三次旋转反演轴 $\bar{3}(00z)$ 与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 以及 $\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 的组合

图示符号为初始三次反演轴,国际符号 3,$\bar{1}$ 为派生的三次反演轴和对称中心

(3) 三次螺旋轴$3_1(00z)$和$3_2(00z)$分别与垂直于它的平移$\boldsymbol{t}_a$和$\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$以及$\boldsymbol{t}_b$和$\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$的组合. 同理,与三次旋转轴与垂直于它的两个周期平移的组合相同,分别在$\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$和$\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$位置派生出平行$z$轴与初始相同的三次螺旋轴$3_1\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$,$3_1\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$和$3_2\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$,$3_2\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$. 如图1.38(a)和图1.38(b)所示.

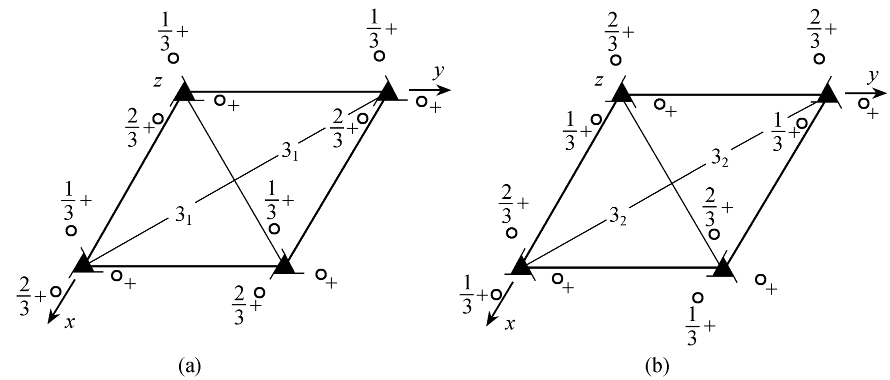


图1.38　三次螺旋轴$3_1(00z)$(a)和$3_2(00z)$(b)与两个周期平移的组合

图示符号为初始的3_1轴(a)和3_2轴(b),国际符号为派生的3_1轴(a)和3_2轴(b)

6. 四次对称轴与周期平移的组合

(1) 四次旋转轴$4(00z)$与周期平移的组合. 平行于z轴的四次旋转轴$4(00z)$与单独一个周期平移$\boldsymbol{t}_a$组合派生出与四次轴平行相隔半周期$\boldsymbol{t}_a/2$新的二次旋转轴.

假设初始四次轴$4(00z)$的一般等效点:(x,y,z);$(\bar{y},x,z)$;$(\bar{x},\bar{y},z)$;$(y,\bar{x},z)$.

沿x轴方向平移一周期的等效点:$(1+x,y,z)$;$(1-y,x,z)$;$(1-x,\bar{y},z)$;$(1-y,\bar{x},z)$.

这8个等效点,如图1.39所示,重新交叉组合,表现出在四次轴之间半周期位置派生出一新的二次旋转轴$2\left(\frac{1}{2}0z\right)$.

同理,当沿y轴方向平移一周期$\boldsymbol{t}_b$时,势必派生出另一个新的二次旋转轴$2\left(0\frac{1}{2}0\right)$.

平行于z轴的四次旋转轴$4(00z)$与垂直于它的周期平移$\boldsymbol{t}_a$,$\boldsymbol{t}_b$和$\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$同时组合,在$\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$对角线方向的半周期位置,派生出新的四次旋转轴$4\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$,如图1.40所示.

一般位置的阵点(x,y,z),经初始四次旋转轴$4(00z)$,周期平移$\boldsymbol{t}_a$,$\boldsymbol{t}_b$和$\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$的同时操作后,共有16个等效点,把它们重新组合,以相应的4个等效点为1组,共4组.

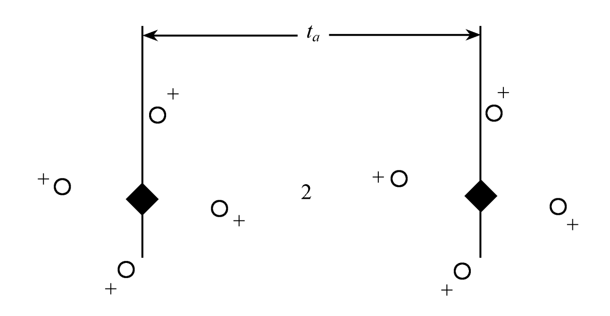


图 1.39　四次旋转轴 4(00z)与单独一个周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 组合

图示符号为初始四次旋转轴,国际符号为派生二次旋转轴

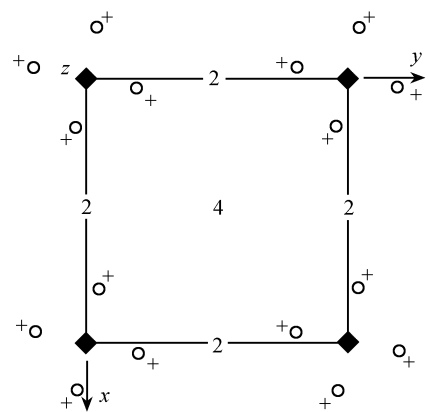


图 1.40　四次旋转轴 4(00z)与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$,$\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 同时组合

图示符号为初始四次旋转轴,国际符号为派生二次和四次旋转轴

(i) (x,y,z); $(1-y,x,z)$; $(1-x,1-y,z)$; $(y,1-x,z)$;

(ii) $(\bar{y},x,z)$; $(1-x,\bar{y},z)$; $(1+y,1-x,z)$; $(x,1+y,z)$;

(iii) $(\bar{x},\bar{y},z)$; $(1+y,\bar{x},z)$; $(1+x,1+y,z)$; $(\bar{y},1+x,z)$;

(iv) $(y,\bar{x},z)$; $(1+x,y,z)$; $(1-y,1+x,z)$; $(\bar{x},1-y,z)$.

从每组内 4 个等效点之间的对称关系,可以导出在 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 对角线方向半周期位置出现一新的四次旋转轴 $4\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$.

(2) 四次反演轴与周期平移的组合. 四次反演轴 $\bar{4}(00z)$ 包含有二次旋转轴的性质,它单独分别与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_b$ 组合,在平移的$\frac{1}{2}$周期位置,将分别派生出相应的二次旋转轴 $2\left(\frac{1}{2}0z\right)$ 和 $2\left(0\frac{1}{2}z\right)$. 与周期平移$\boldsymbol{t}_a$,$\boldsymbol{t}_b$和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 同时组合,将在 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 对角线方向的半周期位置,派生出性质与初始四次轴相同的新的四次反演轴 $\bar{4}\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$,见图 1.41 所示.

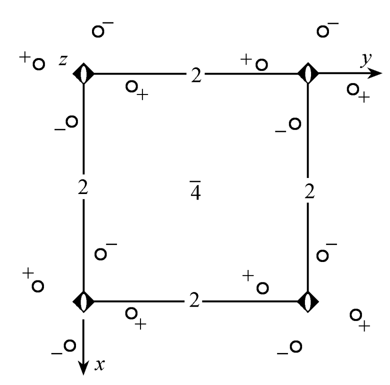


图 1.41 四次反演轴 $\bar{4}(00z)$ 与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$,$\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$,的组合

图示符号为初始四次反演轴,国际符号为派生二次轴和四次反演轴

(3) 四次螺旋轴与周期平移的组合. 四次螺旋轴有 4_1,4_2 和 4_3 三种. 其中 4_2 螺旋轴包含有二次旋转轴的性质,$4_2(00z)$ 轴单独与一个垂直它的周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 或 $\boldsymbol{t}_b$ 组合,在平移方向的半周期位置分别派生相应的二次旋转轴 $2\left(\frac{1}{2}0z\right)$ 或 $2\left(0\ \frac{1}{2}z\right)$. 四次螺旋轴 4_1 和 4_3 包含有 2_1 螺旋轴的性质. 它们单独与一个垂直于螺旋轴的周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 或 $\boldsymbol{t}_b$ 组合时,同样在平移方向的半周期位置分别派生相应的二次螺旋轴 $2_1\left(\frac{1}{2}0z\right)$ 或 $2_1\left(0\ \frac{1}{2}z\right)$.

四次螺旋轴 4_1,4_2,4_3 与垂直它们的周期平移 $\boldsymbol{t}_a$,$\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$,同时组合时,将在对角线 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 方向半周期派生出与初始四次螺旋轴相应的 $4_1\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$,$4_2\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$ 和 $4_3\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$. 图 1.42 是四次螺旋轴与周期平移组合的图示.

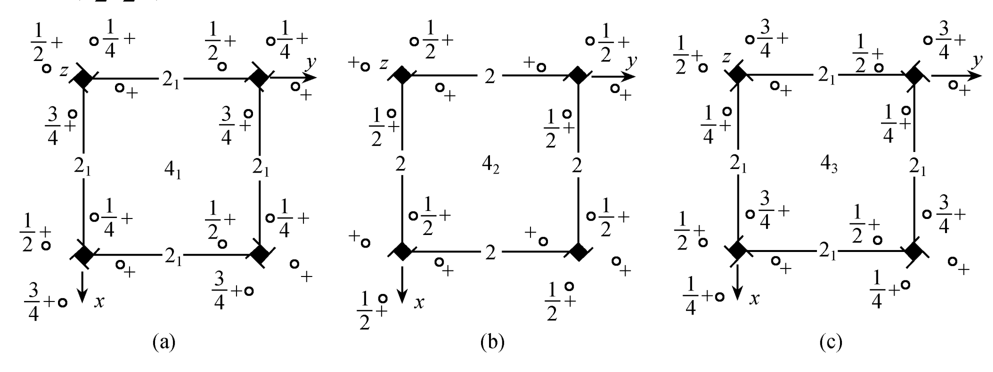


图 1.42 四次螺旋轴 $4_1(a)$,$4_2(b)$ 和 $4_3(c)$ 与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$,$\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 的组合

图示符号为初始四次螺旋轴,国际符号为二次和四次螺旋轴

7. 六次对称轴与周期平移的组合

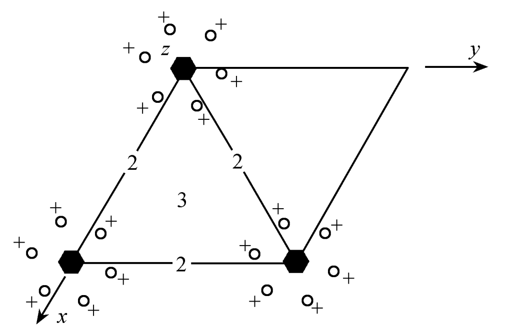


图 1.43　六次旋转轴 6(00*z*) 与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 的组合

图示符号为初始六次旋转轴,国际符号为派生的二次旋转轴和三次旋转轴

(1) 六次旋转轴和螺旋轴与单独一个垂直于它的周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 或 $\boldsymbol{t}_b$ 或 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 组合,在其相应的方向 $\boldsymbol{t}_a$ 或 $\boldsymbol{t}_b$ 或 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 的半周期位置将派生出一个平行于初始六次轴的二次对称轴. 所派生的二次轴的性质与初始六次轴所包含的二次轴的性质相同. 即对于六次旋转轴 6 及六次螺旋轴 6_2 和 6_4 将派生二次旋转轴. 对于六次螺旋轴 6_1,6_3,6_5 将派生出二次螺旋轴 2_1.

(2) 六次旋转轴和螺旋轴与两个垂直于它的周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 或 $\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 的组合,由于六次轴既是偶次轴,又具有三次轴的性质,它们相当于三次轴与两个垂直于它周期平移组合的结果. 在晶胞的 $\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$ 或 $\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$ 位置派生出一个平行于初始六次轴的三次轴,所派生的三次轴的性质与初始六次轴所包括的三次轴的性质相同. 即初始六次对称轴为六次旋转轴或六次螺旋轴 6_3(由于它们包括有三次旋转轴的性质)在相应的位置将派生出三次旋转轴. 图 1.43 是六次旋转轴 6(00*z*) 与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 组合的图例. 对于含有三次螺旋轴 3_1 性质的六次螺旋轴 6_1 和 6_4,将在相应的位置派生出三次螺旋轴 3_1. 对于含有三次螺旋轴 3_2 性质的六次螺旋轴 6_2 和 6_5,将在相应的位置派生出三次螺旋轴 3_2.

(3) 六次反演轴 $\bar{6}(00z)$ 与周期平移的组合. 由于六次反演轴 $\bar{6}(00z)$ 不包含有对称中心,又不具有任何二次轴的性质,与一个垂直于它的周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 或 $\boldsymbol{t}_b$ 或 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 组合的结果都不会派生任何新的对称元素. 一个六次反演轴 $\bar{6}(00z)$ 等价于一个三次旋转轴和垂直于它的一个对称面. $\bar{6}(00z)$ 与两个垂直它的周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$,或 $\boldsymbol{t}_b$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 组合,将分别在 $\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$ 或 $\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$ 位置,平行于初始 $\bar{6}(00z)$ 的三次旋转轴. 由于 $\bar{6}$ 轴包含有垂直于它,沿 *xy* 平面无限延伸的对称面,因而垂直对称面的三次旋转轴,势必演变为六次反演轴 $\bar{6}$. 图 1.44 是 $\bar{6}$ 轴两个垂直周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 组合的结果.

1.8.3　微观空间对称元素之间的组合

在晶体结构中存在有 26 种微观空间对称元素:$1,\bar{1},m,a,b,c,n,d,2,2_1,3,\bar{3},3_1,3_2,4,\bar{4},4_1,4_2,4_3,6,\bar{6},6_1,6_2,6_3,6_4,6_5$. 在 1.8.2 节讨论了对称面和对称轴与周

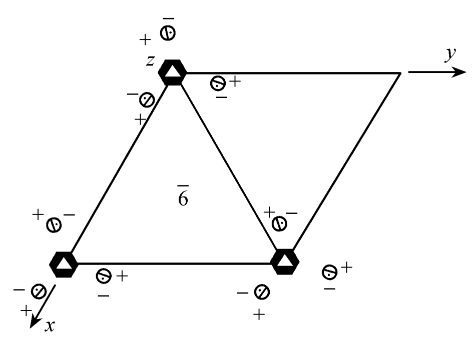


图 1.44　六次反演轴 $\bar{6}$ 与周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 和 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 的组合

图示符号为初始六次反演轴，国际符号 $\bar{6}$ 为派生六次反演轴

期平移组合所得的结果，在§1.3 中论述了宏观对称元素的组合，其中许多组合定理仍然适用于微观空间对称元素之间的组合. 由于微观对称元素在微观空间晶胞中是三维周期分布，且无限延伸的，所有对称元素并不都相交于晶体的中心，以及具有平移操作的复合操作特点，对称元素之间的组合结果所派生的对称元素在晶胞中的坐标位置和性质都完全取决于两个初始对称元素的性质和相互之间的坐标位置. 基于微观对称元素之间组合的自身特殊性，参考文献[15]系统地讨论了微观空间不同对称元素之间的组合. 从位于一般位置的任一阵点出发，通过该组合体系的对称元素的对称操作，得到一组完整的等效点系的位置坐标. 分组研究等效点位置坐标之间的相互关系，推导出派生对称元素的位置及其性质. 本节将扼要地介绍对称面和对称轴，以及它们相互之间组合的结果.

1. 对称轴与对称面垂直相交　如同几何晶体学中对称元素的组合，一个偶次对称轴与垂直它的对称面相交，必然派生出一个对称中心. 但由于在微观空间中，参加组合的两个对称元素并不一定相交，因而微观空间对称元素之间的组合，所派生的对称元素也不一定与初始的对称元素相交. 所派生出对称元素的性质和位置则取决于两个初始对称元素的性质和位置. 三次轴与垂直它的对称面相交，其结果为六次反演轴 $\bar{6}$. 因此，对于对称轴与对称面垂直相交的组合，只需要考虑二次轴，四次轴和六次轴.

(1) 二次轴与垂直它的对称面组合所派生的对称中心的坐标位置取决于初始对称元素所具有的平移操作的性质和方向. 对称中心从相交点平移的方向与初始对称元素所具有的平移操作方向一致，其平移量为平移操作平移量的一半.

例如：二次旋转轴 $2(0y0)$ 与滑移面 $n(x0z)$ 的组合，它们相交于原点(000)，由于 $n(x0z)$ 滑移面的平移方向和平移量为 $\boldsymbol{t}_a/2+\boldsymbol{t}_c/2$，因而派生的对称中心从交点平移 $(\boldsymbol{t}_a/2+\boldsymbol{t}_c/2)/2$，即派生对称中心的坐标为 $\bar{1}\left(\frac{1}{4}0\frac{1}{4}\right)$.

二次螺旋轴 $2_1(0y0)$ 与滑移面 $a(x0z)$ 相交于原点(000)，派生的对称中心将

以$(\boldsymbol{t}_a/2+\boldsymbol{t}_b/2)/2$的平移矢量离开相交点(000),因而派生的对称中心的坐标为$\bar{1}\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0\right)$.

(2) 四次轴与垂直于它的对称面的组合:在微观空间中四次轴包括四次旋转轴4,四次反演轴$\bar{4}$,和四次螺旋轴4_1,4_2,4_3 共5种,对称面可以是反映面 m,滑移面 a,b,c,n,d. 由于四次轴只存在于四方晶系和立方晶系,为保持这些四次对称轴所固有的对称特征,它们之间不是任何组合都是可能存在的. 只有下面几种的组合是可能的.

(i) 反映对称面 $m(xy0)$分别与垂直于它的四次旋转轴4$(00z)$或四次螺旋轴$4_2(00z)$组合在轴 – 面交点派生一对称中心 $\bar{1}(000)$. 由于 $4_2(00z)$包含有二次旋转轴的性质,且绕轴旋转180°,沿 z 轴并没有平移操作量(平移一周期在微观空间中等价于没有平移). 因此,它与四次旋转轴一样,都是属于偶次旋转轴与对称面的垂直组合. 参见§1.3 节宏观对称元素组合定理2.

(ii) 滑移面 $n(xy0)$分别与垂直于它的四次旋转轴4$(00z)$或四次螺旋轴$4_2(00z)$组合在面 – 轴的相交点沿 $n(xy0)$滑移面平移方向 $\boldsymbol{t}_a/2+\boldsymbol{t}_b/2$,平移量为平移操作平移量的一半$(\boldsymbol{t}_b/2+\boldsymbol{t}_b/2)/2$ 位置派生一对称中心 $\bar{1}\left(\frac{1}{4}\frac{1}{4}0\right)$.

四次旋转轴4$(00z)$或四次螺旋轴$4_2(00z)$与单独一个周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 或 $\boldsymbol{t}_b$ 组合,在平移方向的半周期位置派生出二次旋转轴. 在 $n(xy0)$滑移面存在的情况下,它转变为四次反演轴$\bar{4}\left(\frac{1}{2}0z\right)$或$\bar{4}\left(0\ \frac{1}{2}z\right)$. 四次反演轴 $\bar{4}$ 与滑移面 n 作为初始对称元素垂直相交组合,如果它们的交点落在四次反演轴假想的反演点上,则在 $\boldsymbol{t}_a/2+\boldsymbol{t}_b/2$ 位置派生一个四次旋转轴$4\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$. 如果四次反演轴 $\bar{4}$ 与滑移面 n 相交点落在四次反演轴上,离反演操作假想的反演操作点 $\boldsymbol{t}_c/4$ 的位置,则派生四次螺旋轴$4_2\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$.

图1.45 是滑移面 $n(xy0)$分别与四次旋转轴4$(00z)$或四次螺旋轴$4_2(00z)$垂直组合的图示.

(iii) 四次螺旋轴4_1(或4_3)与滑移面 a 和 b 垂直相交,且与相隔 $\boldsymbol{t}_c/4$ 周期的 $a(xy0)$和 $b\left(xy\ \frac{1}{4}\right)$同时组合,才能不破坏四次螺旋轴$4_1$ 和4_3 的性质,因为与反映面 m 或滑移面 n 垂直组合,势必破坏沿轴螺旋1/4 或3/4 周期的对称等效关系. 它们与滑移面 a 或 b 单独垂直组合,则会破坏四次轴的旋转四次对称的特性. 四次螺旋轴$4_1(00z)$或$4_3(00z)$与 a,b 滑移面同时组合的结果,如图1.46 所示. 从图1.46 可见,四次螺旋轴4_1 和4_3 互为派生共存的,即4_1 为初始轴,则派生出4_3 轴,

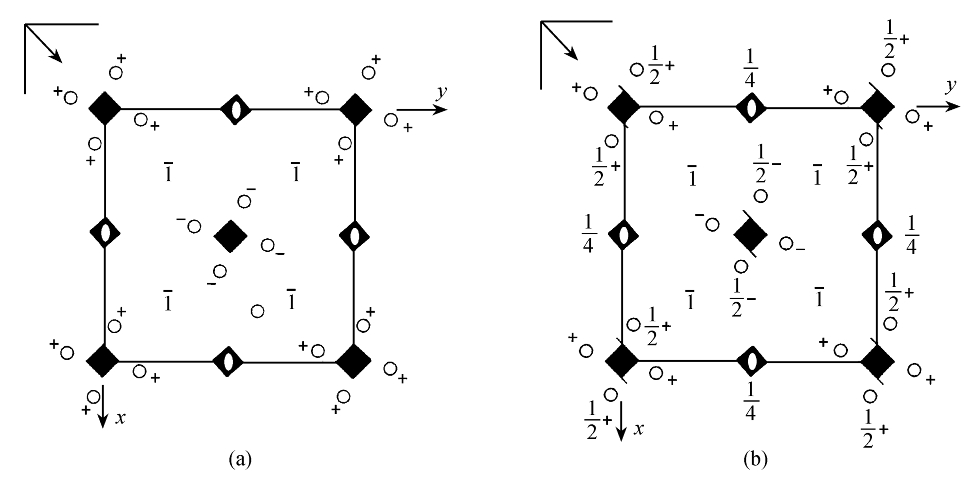


图 1.45　(a) 滑移面 $n(xy0)$ 与四次旋转轴 $4(00z)$ 垂直组合的结果；
(b) 滑移面 $n(xy0)$ 与四次螺旋轴 $4_2(00z)$ 垂直组合的结果

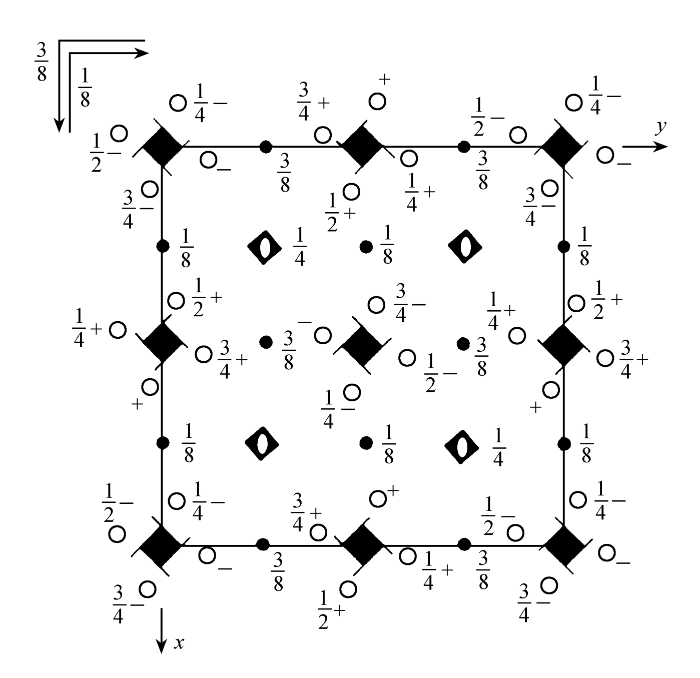


图 1.46　四次螺旋轴 4_1 和 4_3 与滑移面 a 和 b 同时组合

反之亦然. 4_1 和 4_3 轴之间在 $\boldsymbol{t}_a$ 或 $\boldsymbol{t}_b$ 方向相隔半周期.

（3）六次轴与对称面垂直相交. 在 H 取向的晶胞中，基本周期平移 $\boldsymbol{t}_a$ 与 $\boldsymbol{t}_b$ 相交 120°，它们与 $\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b$ 对角线平移周期相交 60°，各种滑移面的平移操作均无法满足绕对称轴旋转的六次对称. 同时反映面 m 与六次螺旋轴 6_1，6_2，6_4，6_5 相交，必然

会破坏它们沿旋转轴方向平移 1/6,2/6,4/6 和 5/6 周期的螺旋操作性质. 六次反演轴 $\bar{6}(00z)$ 已含有垂直于轴向的对称面,微观对称元素的组合只是上一节讨论的 $\bar{6}(00z)$ 与周期平移的组合. 因此只需要讨论反映面 $m(xy0)$ 与垂直它的六次旋转轴 $6(00z)$ 或六次螺旋轴 $6_3(00z)$ 组合.

在微观空间中,六次轴 $6(00z)$ 与周期平移的组合,派生出 $2\left(\frac{1}{2}0z\right)$,$2\left(0\ \frac{1}{2}z\right)$,$3\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$ 和 $3\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$. 与垂直它的对称面的组合,在轴-面的交点分别派生出对称中心 $\bar{1}$,同时三次轴演变为六次反演轴 $\bar{6}$.

六次螺旋轴 $6_3(00z)$ 在微观空间中与周期平移的组合派生出 $2_1\left(\frac{1}{2}0z\right)$,$2_1\left(0\ \frac{1}{2}z\right)$,$3\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$ 和 $3\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$. 由于六次螺旋轴 6_3 具有二次螺旋轴 2_1 的性质. 与垂直它的反映面 $m(xy0)$ 组合后,派生的对称中心 $\bar{1}$ 与初始轴 – 面的交点相距 $\boldsymbol{t}_c/4$. 同时三次对称轴也演变为六次反演轴 $\bar{6}$.

2. 对称面与对称面相交组合　在微观空间中,除了反映面 m 外,尚有具有平移操作的滑移面 a,b,c,n,d. 其中滑移面 d 在初基晶胞中缺乏代表性. n 个对称面以 ω 角相交必然派生其轴次为$n = 360°/2ω$的对称轴. 对称轴的性质取决于沿参加组合的初始对称面相交直线方向的平移操作性质,其位置取决于垂直于相交直线的平移方向和平移量. 除滑移面 d 外,其他所有滑移面的平移操作的平移量均为 1/2 周期,因此, 对称面与对称面的相交组合可能派生的旋转轴只有 2,3,4,6 和螺旋轴 2_1,4_2 和 6_3.

(1) 两个对称面以 90°相交组合. 在初基晶胞中,除了滑移面 d 外,其他微观空间的对称面有反映面 m 和不同方面平移的滑移面 a,b,c,n,d 共 5 种对称面,对于沿 z 轴相交 π/2 的滑移面 a 与 b 是没有区别的,因此在初基晶胞中两个对称面相交 π/2 可能的组合有:$m-m$,$c-c$,$m-a(b)$, $c-n$, $n-n$,$a-b$, $m-c$, $m-n$, $c-a(b)$和 $n-a(b)$共 10 种. 图 1. 47 示出的是初基晶胞两种对称面相交 π/2 组合及其派生对称元素的图示.

(2) 3 个对称面以 60°相交组合. 在 H 取向的晶胞中 3 个具有同种性质的对称面,例如 3 个反映面 m 或 3 个滑移面 c 组合,在它们相交的直线位置派生出三次旋转轴 $3(00z)$. 另外轴平移性质相同,但垂直于轴的平移性质却是不同的 3 个不同性质的对称面,例如一个反映面 m 和两个滑移面 $a(b)$,或一个滑移面 c 和两个滑移面 n 的组合,所派生的三次旋转轴 3,其位置不是与 3 个对称面相交的直线重合,而是位移为 $3\left(\frac{2}{3}\frac{1}{3}z\right)$ 和 $3\left(\frac{1}{3}\frac{2}{3}z\right)$.

简单格子 P 的 H 取向晶胞,由于包含着底面心 C 格子的性质,无论[100]取

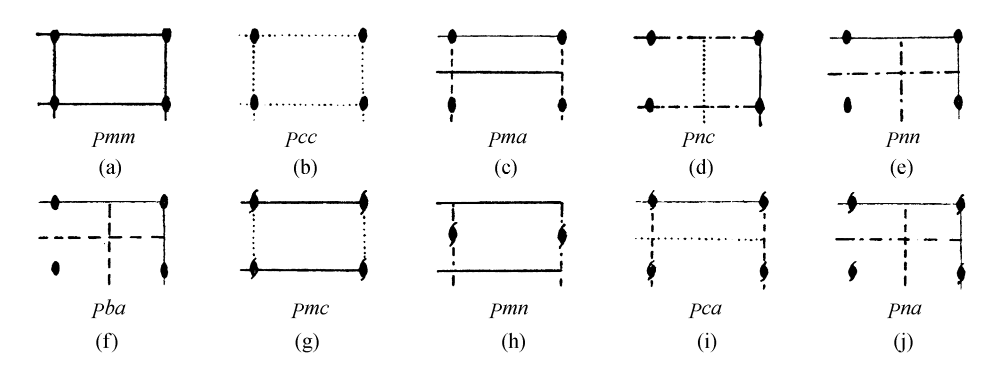


图 1.47 初基晶胞两种对称面相交 90°组合的图示(a)~(j)

向,或[120]取向的对称面都存在着两种对称面的派生共存现象,例如反映对称面 m 与滑移面 $a(b)$ 平行相隔 1/2 周期派生共存,滑移面 n 与 c 平行相隔 1/2 周期派生共存.

(3) 4 个对称面以 45°相交组合

(i) 4 个对称面都没有垂直于相交轴线的平移操作:4 个反映面或 4 个 c 滑移面相交的轴线为四次对称轴. 两个相互垂直的反映面和两个相互垂直的 c 滑移面以 45°相交的轴线为四次螺旋轴 4_2.

(ii) 4 个对称面部分具有垂直于轴线方向的平移操作. 图 1.48(a~d)分别为 $ma(b)$,mn,$nc(n)$和$bc(n)$组合. 图中黑点表示任意初始点,经对称面充分反复对称操作后所产生的等效点分布(图中为空圈). 对于 $ma(b)$组合,从图 1.48(a)可见,所派生的四次旋转轴在4 的位置,从相交轴线平移 $\boldsymbol{t}_a/2$ 周期. 对于 mn 组合,从图 1.48(b)可见所派生的四次旋转轴 4_2,同样从相交位置平移 $\boldsymbol{t}_a/2$ 周期. 对于 $nc(c)$组合,从图 1.48(c)可见,所派生的四次旋转轴的位置,从相交轴线平移 $(\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b)/4$周期. 对于 $bc(n)$组合,从图 1.48(d)可见,所派生的四次螺旋轴 4_2 的位置,同样从相交轴线平移$(\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b)/4$ 周期.

(4) 6 个对称面以 30°相交组合. 在 H 取向的晶胞中各 3 个等效的对称面在[100]和[120]取向相互交换以 30°相交于轴线,对称面组合后派生的六次轴只能位于$(00z)$. 即以轴线$(00z)$为相交线的 6 个对称面均不可能有垂直于轴线的平移操作. 相交于其他位置,例如$\left(\frac{1}{2}0z\right)$,$\left(0\ \frac{1}{2}0\right)$或$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}z\right)$的轴线的6 个对称面,它们之中必定有垂直于轴线的平移操作,将导致派生六次轴从对称面相交线移至$(00z)$位置. 因此,只需要讨论 6 个对称面相交于$(00z)$的情况.

由[100]取向的3 个等效对称面与[120]取向的 3 个对称面相互交错,以 30°相交于$(00z)$轴线,有 mm,cc,cm,mc 4 种典型的组合,前两种组合派生出六次旋转轴 $6(00z)$,后两种派生出六次螺旋轴 $6_3(00z)$.

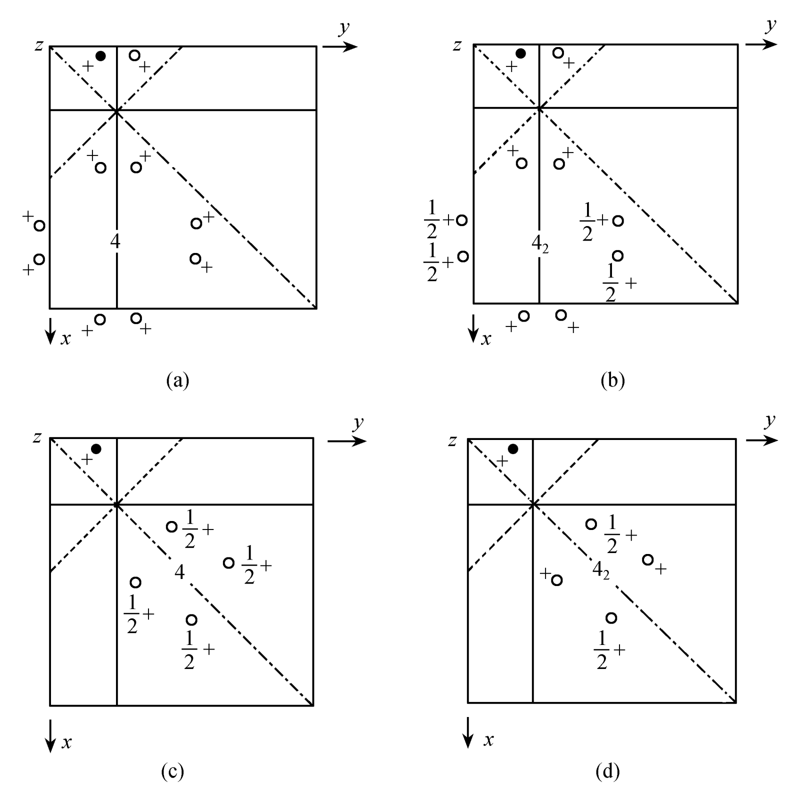


图 1.48　4 个对称面部分具有垂直于轴线的平移

(a) $ma(b)$ 组合；(b) mn 组合；(c) $nc(n)$ 组合；(d) $bc(n)$ 组合

3. 对称轴与对称轴相交组合　在晶体的微观空间中，对称元素是在三维空间分布，与宏观空间不同，它可以不相交于一点，对称轴既有旋转轴，又有螺旋轴，这就使得对称轴之间的组合变得复杂多样. 除了宏观对称轴组合的基本规律可以适用外，参加组合的那些初始对称轴的性质，以及它们在空间排布的相互关系决定了派生对称轴的性质和坐标位置.

例如有 n 个二次轴分别垂直相交于同一条轴线，它们沿轴线的投影以 ω 角相交，它们在轴线上可能相交于一点，也可以沿轴线相隔 t/u 周期(其中 t 为沿轴线的周期，u 为整数). 如果 n 个二次轴以 $\omega = 360°/2n$ 垂直相交于轴线上的一点，则在轴线上将派生出 n 次旋转轴. 如果 n 个二次轴以 $\omega = 360°/2n$，并沿轴线依次相隔 t/u 垂直相交于轴线，则在轴线上将派生出 n 次螺旋轴 n_m，其中 $m = 2n/u$.

二次轴与二次轴的组合有：两个二次轴以相交 90°组合，3 个二次轴以相交 60°组合，4 个二次轴以 45°相交组合和 6 个二次轴以 30°相交组合四种情况. 组合后它们所派生的对称轴的轴次、性质(旋转轴或螺旋轴)和坐标位置，可通过初始对

称轴性质和空间位置,从任意初始点经全部对称操作后,导出一般位置的等效点,从而可以导出派生对称轴的性质和位置. 举例可详见参考文献[15].

4. 二次轴与对称面不垂直相交可派生出三次、四次和六次反演轴[15].

1.8.4 微观对称元素与非初基平移的组合

非初基晶胞的类型有:侧面心晶胞 A,B 和 C,它们的非初基平移矢量分别为 $(\boldsymbol{t}_b+\boldsymbol{t}_c)/2$,$(\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_c)/2$和$(\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b)/2$;体心晶胞 I 的非初基平移为$(\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b+\boldsymbol{t}_c)/2$. 面心晶胞 F 的非初基平移为$(\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_b)/2$,$(\boldsymbol{t}_b+\boldsymbol{t}_c)/2$ 和$(\boldsymbol{t}_a+\boldsymbol{t}_c)/2$. 非初基晶胞与对称中心 $\bar{1}$、不同性质的对称面(反映面 m,滑移对称面 a,b,c,n 和 d)和不同性质、不同轴次对称轴(不同轴次的旋转轴、旋转反演轴、旋转反映轴以及不同轴次的螺旋对称轴)等对称元素之间的组合十分繁多.

不同微观对称元素与非初基平移组合导出的派生对称元素的性质和位置,可从一个任一初始点,经全部对称元素和非初基平移操作后,导出全部一般位置的等效点,从而推导得所派生的对称元素. 具体的推导结果可参阅参考文献[15]第六章的论述.

§1.9 空 间 群

晶体的空间群可以从点群、平移群和微观对称元素的组合推导而得,共有 230 种空间群. 关于空间群的推导早在 1890 年由俄国晶体学家费多罗夫(Федоров),其后又由德国晶体学家熊夫利(Schöenflies)和英国的巴罗(Barlow)分别在 1891 年和 1894 年利用不同的推导方法,独立地获得了相同的结果. 空间群的推导详见参考文献[15]第七章的论述.

1.9.1 坐标系原点的选择

坐标系原点的选择是指单胞内各对称元素及平移等相互组合后,如何确定这一空间群的坐标系的原点,适当选择原点有利于晶体结构的测定和描述,以及晶体学者之间的相互沟通. 坐标系原点的选择遵守下列规则:

(1)在 230 种空间群中,90 种属于有对称中心的空间群,除空间群 $I4_1/amd$ 外,坐标系原点应选择在对称中心上. 如果存在着几种对称程度不同的对称中心,则应优先选择在位于高对称点上的对称中心.

(2) 如果空间群中不存在对称中心,则按下列的顺序选择坐标系原点:

(i) 高次旋转轴上;

(ii) 高次反演轴上,并与假想的反演点重合;

(iii) 高次螺旋轴上;

(iv) 二次旋转轴上,优先选择在高对称的 mm 交线上的二次旋转轴上;

（v）反映对称面上；

（vi）二次螺旋轴上；

（vii）滑移对称面上.

（3）空间群 $P2_12_12_1$ 在三个方向上的 2_1 螺旋轴互不相交,其原点应选择在三对 2_1 螺旋轴对称围绕的位置,即原点位于三对 2_1 螺旋轴的中心. 这个原则也适用于含有 $P2_12_12_1$ 子群的 23 和 432 点群的空间群.

(4)空间群中除了对称自身外,没有其他任何对称元素,其坐标系原点的选择是任意的. 一般而言,在这种情况原点可选择在结构中的某一特征点,例如某一特征原子的中心或某两个特征原子连线的中分点上.

1.9.2　230 个空间群

空间群的符号与点群符号一样,有 Schöenflies 符号和国际符号两种. 空间群的 Schöenflies 符号就是在点群符号的右上角添加一个数字,例如 $D_{2h}^1, D_{2h}^2, \cdots, D_{2h}^{28}$. 右上角的数字表示出该空间群在同形点阵中的顺序号码. 国际符号由两部分组成. 第一部分大写英文字母(例如 P,A,B,C,I,F,R)表示空间群的点阵类型,符号的第二部分为对称元素. 一般由 3 个位序组成. 个别的由一个位序组成. 3 个位序所相应的方向与点群国际符号所示方向相同,见表 1.4.

230 种空间群的推导如同推导晶体类型那样. 应用微观对称元素的组合,可先推导与简单点阵(只含一种对称元素)同形的空间群,而后再加上其他对称元素,推导其组合而成的与复杂点阵同形的空间群.

230 种空间群的对称元素和等效点系均已收集在参考文献[19]的第 1 卷和 1983 年出版的 A 卷中.

所谓“等效点系”是一个原始阵点通过空间群的所有对称元素的操作而重复出来一系列阵点的总和. 如果原始点是空间群的某一特殊位置的一个点. 则所得的点系称特殊等效点系. 如果点系由位于空间群中的一般位置上的原始点重复出来的,则称为一般等效点系.

晶体结构空间群有 230 种,而晶体外形的对称性却只有 32 种. 这是由于晶体结构对称性反映到晶体外形上时,晶体结构对称性中所含的平移群都被其均匀性所掩盖的缘故,使得螺旋轴与一般旋转轴没有区别,滑移对称面与反映对称面没有区别. 其宏观外形相同,但是滑移面和螺旋轴会使某些类型的 X 射线衍射线发生系统消光作用而消失. 每种消光是由于对称元素的特征所造成的,因而在 X 射线衍射数据中这种特有的衍射线的消光规律成为确定空间群的主要判据.

1.9.3　120 个 X 射线衍射群

晶体中存在着不同的对称元素,可利用 X 射线衍射对不同类型的消光规律来

确定晶体所属的点阵类型和所存在的对称元素.

(hkl)型反射可确定晶体的点阵类型. 在X射线衍射图谱中,所有(hkl)的衍射线都出现时,晶体属简单初基点阵(P);只出现$h+k+l=2n$的衍射线时,晶体属体心点阵(I);只出现全奇数和全偶数($h+k=2n, k+l=2n, h+l=2n$)面指数的衍射线时,晶体属面心点阵(F);此外,$h+k\neq 2n$的消光,属(001)面心点阵(C心点阵). $h+l\neq 2n$的消光,属(010)面心点阵(B心点阵);$k+l\neq 2n$的消光,属(100)面心点阵(A心点阵);当衍射线中只出现$h+k+l=3n$或$-h+k+l=3n$($h-k+l=3n$)(按六角晶系H取向标定面指数)的晶面衍射时,属三角菱形点阵(R);而六角点阵只有一种初基点阵(P).

空间群中滑移面的存在引起$(hk0)$,$(h0l)$,$(0kl)$以及(hhl)类型晶面的系统消光. 滑移面系统消光及其含义见表1.13.

表1.13 滑移面系统消光特征

反射类型	反射(无消光)的条件	表明的滑移平面类型	滑移面符号
$(hk0)$	$h=2n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{c}$,滑移分量$\frac{a}{2}$	a
	$k=2n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{c}$,滑移分量$\frac{b}{2}$	b
	$h+k=2n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{c}$,滑移分量$\frac{a}{2}+\frac{b}{2}$	n
	$h+k=4n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{c}$,滑移分量$\frac{a}{4}+\frac{b}{4}$	d
$(h0l)$	$h=2n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{b}$,滑移分量$\frac{a}{2}$	a
	$l=2n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{b}$,滑移分量$\frac{c}{2}$	c
	$h+l=2n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{b}$,滑移分量$\frac{a}{2}+\frac{c}{2}$	n
	$h+l=4n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{b}$,滑移分量$\frac{a}{4}+\frac{c}{4}$	d
$(0kl)$	$k=2n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{a}$,滑移分量$\frac{b}{2}$	b
	$l=2n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{a}$,滑移分量$\frac{c}{2}$	c
	$k+l=2n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{a}$,滑移分量$\frac{b}{2}+\frac{c}{2}$	n
	$k+l=4n$	滑移面垂直于$\boldsymbol{a}$,滑移分量$\frac{b}{4}+\frac{c}{4}$	d
(hhl)	$l=2n$	滑移面垂直于[110],滑移分量$\frac{c}{2}$	c
	$h=2n$	滑移面垂直于[110],滑移分量$\frac{a}{4}+\frac{b}{4}$	b
	$h+l=2n$	滑移面垂直于[110],滑移分量$\frac{a}{4}+\frac{b}{4}+\frac{c}{2}$	n
	$2h+l=4$	滑移面垂直于[110],滑移分量$\frac{a}{4}+\frac{b}{4}+\frac{c}{4}$	d

螺旋轴的特征是在垂直于螺旋轴的晶面上产生系统消光,而一般的旋转轴在其相应的晶面不发生消光. 螺旋轴的消光特性见表 1. 14.

表 1. 14　螺旋轴的系统消光特征

反射晶面	反射(无消光)条件	表明的螺旋轴类型	螺旋轴符号
$(h00)$	$h=2n$	螺旋轴平行于[100],滑移分量$\frac{a}{2}$	$2_1,4_2$
	$h=4n$	螺旋轴平行于[100],滑移分量$\frac{a}{4}$	$4_1,4_3$
$(0k0)$	$k=2n$	螺旋轴平行于[010],滑移分量$\frac{b}{2}$	$2_1,4_2$
	$k=4n$	螺旋轴平行于[010],滑移分量$\frac{b}{4}$	$4_1,4_3$
$(00l)$	$l=2n$	螺旋轴平行于[001],滑移分量$\frac{c}{2}$	$2_1,4_2,6_3$
	$l=3n$	螺旋轴平行于[001],滑移分量$\frac{c}{3}$	$3_1,3_2,6_2,6_4$
	$l=4n$	螺旋轴平行于[001],滑移分量$\frac{c}{4}$	$4_1,4_3$
	$l=6n$	螺旋轴平行于[001],滑移分量$\frac{c}{6}$	$6_1,6_5$
$(hh0)$	$h=2n$	螺旋轴平行于[110],滑移分量$\frac{a}{4}+\frac{b}{4}$	2_1

由于在 X 射线衍射的结果中附加了一个对称中心,因此根据衍射线出现的消光规律,不能唯一地确定晶体所属的空间群. 几种不同的空间群可能给出完全相同的消光规律. 晶体结构的空间群虽有 230 种,但根据衍射线的消光规律,只有 120 种(见表 1. 15),即 120 种 X 射线衍射群.

1. 9. 4　国际表中空间群应用的简要说明

参考文献[19]的卷 1 和卷 A 中对 230 种空间群,逐一地作了描述,卷 A(1983 年版)对空间群的描述比卷 1(1952 年版)更为详细和充实. 每一空间群一般占两面的篇幅,含有 12 项内容,左面由上到下依次是:标题、对称元素和一般位置图示、原点、不对称单元、对称操作. 右面由上而下依次是:简略的标题、选用的生成元、等效位置、特殊投影面的对称性(或无这项内容)、最大非同构子群、最低指数的最大同构子群、最小非同构母群,为便于理解空间群,现加以简要说明.

表 1.15 120 种 X 射线衍射群

Ⅰ. 三斜晶系　　劳厄群 $C_i-\bar{1}$

序号	衍射符号	消光规则	空间群
1	$\bar{1}P\bar{1}$		$C_1^1=P1(1),C_i^1=P\bar{1}(2)$

Ⅱ. 单斜晶系　　劳厄群 $C_{2h}-2/m$

序号	衍射符号	消光规则			空间群
		hkl	$h0l$	$0k0$	
2	$2/mP-/-$	—	—	—	$C_{2h}^1=P2/m(10);C_2^1=P2(3);$ $C_s^1=Pm(6)$
3	$2/mP2_1/-$	—	—	$\boxed{k}$	$C_{2h}^2=P2_1/m(11);C_2^2=P2_1(4)$
4	$2/mP-/c$	—	$\boxed{l}$	—	$C_{2h}^4=P2/c(13);C_s^2=Pc(7)$
5	$2/mP2_1/c$	—	$\boxed{l}$	$\boxed{k}$	$C_{2h}^5=P2_1/c(14)$
6	$2/mC-/-$	$\boxed{h+k}$	h	k	$C_{2h}^3=C2/m(12);C_2^3=C2(5);$ $C_s^3=Cm(8)$
7	$2/mC-/c$	$\boxed{h+k}$	h $\boxed{l}$	k	$C_{2h}^6=C2/c(15);C_s^4=Cc(9)$

Ⅲ. 正交晶系　　劳厄群 $C_{2v}-D_{2h}-mmm$

序号	衍射符号	消光规则							空间群
		hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	
8	$mmmP---$	—	—	—	—	—	—	—	$D_{2h}^1=Pmmm(47);D_2^1=P222(16);$ $C_{2v}^1=Pmm2(25)$
9	$mmmP2_1--$	—	—	—	—	$\boxed{h}$	—	—	$D_2^2=P2_122(17)$
10	$mmmP2_12_1-$	—	—	—	—	$\boxed{h}$	$\boxed{k}$	—	$D_2^3=P2_12_12(18)$
11	$mmmP2_12_12_1$	—	—	—	—	$\boxed{h}$	$\boxed{k}$	$\boxed{l}$	$D_2^4=P2_12_12_1(19)$
12	$mmmPc--$	—	$\boxed{l}$	—	—	—	—	l	$D_{2h}^5=Pcmm(51);C_{2v}^2=Pcm2_1(26);$ $C_{2v}^4=Pc2m(28)$
13	$mmmPn--$	—	$\boxed{k+l}$	—	—	—	k	l	$D_{2h}^{13}=Pnmm(59);C_{2v}^7=Pnm2_1(31)$
14	$mmmPba-$	—	$\boxed{k}$	$\boxed{h}$	—	h	k	—	$D_{2h}^9=Pbam(55);C_{2v}^8=Pba2(32)$
15	$mmmPca-$	—	$\boxed{l}$	$\boxed{h}$	—	h	—	l	$D_{2h}^{11}=Pcam(57);C_{2v}^5=Pca2_1(29)$
16	$mmmPcc-$	—	$\boxed{l}$	$\boxed{l}$	—	—	—	l	$D_{2h}^3=Pccm(49);C_{2v}^3=Pcc2(27)$
17	$mmmPna-$	—	$\boxed{k+l}$	$\boxed{h}$	—	h	k	l	$D_{2h}^{16}=Pnam(62);C_{2v}^9=Pna2_1(33)$
18	$mmmPnc$	—	$\boxed{k+l}$	$\boxed{l}$	—	—	k	l	$D_{2h}^7=Pncm(53);C_{2v}^6=Pnc2(30)$
19	$mmmPnn$	—	$\boxed{k+l}$	$\boxed{h+l}$	—	h	k	l	$D_{2h}^{12}=Pnnm(58);C_{2v}^{10}=Pnn2(34)$

续表

序号	衍射符号	消光规则							空间群
		hkl	$0kl$	$h0l$	$hk0$	$h00$	$0k0$	$00l$	
20	$mmmPbca$	—	k	l	h	h	k	l	$D_{2h}^{15}=Pbca(61)$
21	$mmmPcca$	—	l	l	h	h	—	l	$D_{2h}^{8}=Pcca(54)$
22	$mmmPban$	—	k	h	$h+k$	h	k	—	$D_{2h}^{4}=Pban(50)$
23	$mmmPbcn$	—	k	l	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{14}=Pbcn(60)$
24	$mmmPccn$	—	l	l	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{10}=Pccn(56)$
25	$mmmPnna$	—	$k+l$	$h+l$	h	h	k	l	$D_{2h}^{6}=Pnna(52)$
26	$mmmPnnn$	—	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{2}=Pnnn(48)$
27	$mmmA$---	$k+l$	$k+l$	l	k	-	k	l	$D_{2h}^{19}=Ammm(65)$；$D_{2}^{6}=A222(21)$； $C_{2v}^{11}=A2mm(35)$；$C_{2v}^{14}=Amm2(38)$
28	$mmmA$--2_1	$k+l$	$k+l$	l	k	h	k	l	$D_{2}^{5}=A2_122(20)$
29	$mmmA$-a-	$k+l$	$k+l$	h l	k	h	k	l	$D_{2h}^{17}=Amam(63)$；$C_{2v}^{12}=Ama2(36)$； $C_{2v}^{16}=A2_1am(40)$
30	$mmmAb$--	$k+l$	k l	l	k	-	k	l	$D_{2h}^{21}=Abmm(67)$；$C_{2v}^{15}=Abm2(39)$
31	$mmmAba$-	$k+l$	k l	h l	k	h	k	l	$D_{2h}^{18}=Abam(64)$；$C_{2v}^{17}=Aba2(41)$
32	$mmmA$-aa	$k+l$	$k+l$	h l	h k	h	k	l	$D_{2h}^{20}=Amaa(66)$；$C_{2v}^{13}=A2aa(37)$
33	$mmmAbaa$	$k+l$	k l	h l	h k	h	k	l	$D_{2h}^{22}=Abaa(68)$
34	$mmmI$---	$h+k+l$	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{25}=Immm(71)$；$C_{2v}^{20}=Imm2(44)$； $D_{2}^{8}=I222(23)$；$D_{2}^{9}=I2_12_12_1(24)$
35	$mmmIb$--	$h+k+l$	k l	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{28}=Ibmm(74)$；$C_{2v}^{22}=Ibm2(46)$
36	$mmmIba$-	$h+k+l$	k l	h l	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{26}=Ibam(72)$；$C_{2v}^{21}=Iba2(45)$
37	$mmmIbca$	$h+k+l$	k l	h l	h k	h	k	l	$D_{2h}^{27}=Ibca(73)$
38	$mmmF$---	Σ	$k+l$	$h+l$	$h+k$	h	k	l	$D_{2h}^{23}=Fmmm(69)$；$D_{2}^{7}=F222(22)$； $C_{2v}^{18}=Fmm2(42)$
39	$mmmFdd$-	Σ	$k+l=4n$	$h+l=4n$	$h+k$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$C_{2v}^{19}=Fdd2(43)$
40	$mmmFddd$	Σ	$k+l=4n$	$h+l=4n$	$h+k=4n$	$h=4n$	$k=4n$	$l=4n$	$D_{2h}^{24}=Fddd(70)$

续表

Ⅳ. 四方晶系　　　劳厄群 $C_{4h}-4/m$

序号	衍射符号	消光规则			空 间 群
		hkl	$hk0$	$00l$	
41	$4/mP-/-$	—	—	—	$C_{4h}^1=P4/m(83)$；$C_4^1=P4(75)$；$S_4^1=P\bar{4}(81)$
42	$4/mP4_2/-$	—	—	l	$C_{4h}^2=P4_2/m(84)$；$C_4^3=P4_2(77)$
43	$4/mP4_1/-$	—	—	$l=4n$	$C_4^2=P4_1(76)$；$C_4^4=P4_3(78)$
44	$4/mP-/n$	—	$h+k$	—	$C_{4h}^3=P4/n(85)$
45	$4/mP4_2/n$	—	$h+k$	l	$C_{4h}^4=P4_2/n(86)$
46	$4/mI-/-$	$h+k+l$	$h+k$	l	$C_{4h}^5=I4/m(87)$；$C_4^5=I4(79)$；$S_4^2=I\bar{4}(82)$
47	$4/mI4_1/-$	$h+k+l$	$h+k$	$l=4n$	$C_4^6=I4_1(80)$
48	$4/mI4_1/a$	$h+k+l$	h　k	$l=4n$	$C_{4h}^6=I4_1/a(88)$

Ⅴ. 四方晶系　　　劳厄群 $D_{4h}-4/mmm$

序号	衍射符号	消光规则						空 间 群
		hkl	$hk0$	$0kl$	hhl	$h00$	$00l$	
49	$4/mmmP-/---$	—	—	—	—	—	—	$D_{4h}^1=P4/mmm(123)$；$D_4^1=P422(89)$；$D_{2d}^1=P\bar{4}2m(111)$；$D_{2d}^5=P\bar{4}m2(115)$；$C_{4v}^1=P4mm(99)$
50	$4/mmmP-/-2_1-$	—	—	—	—	h	—	$D_{2d}^3=P\bar{4}2_1m(113)$；$D_4^2=P42_12(90)$
51	$4/mmmP4_2/---$	—	—	—	—	—	l	$D_4^5=P4_222(93)$
52	$4/mmmP4_1/---$	—	—	—	—	—	$l=4n$	$D_4^3=P4_122(91)$；$D_4^7=P4_322(95)$
53	$4/mmmP4_2/-2_1-$	—	—	—	—	h	l	$D_4^6=P4_22_12(94)$
54	$4/mmmP4_1/-2_1-$	—	—	—	—	h	$l=4n$	$D_4^4=P4_12_12(92)$；$D_4^8=P4_32_12(96)$
55	$4/mmmP-/-b-$	—	—	k	—	—	—	$D_{4h}^5=P4/mbm(127)$；$D_{2d}^7=P\bar{4}b2(117)$；$C_{4v}^2=P4bm(100)$
56	$4/mmmP-/-c-$	—	—	l	—	—	l	$D_{4h}^{10}=P4_2/mcm(132)$；$D_{2d}^6=P\bar{4}c2(116)$；$C_{4v}^3=P4_2cm(101)$
57	$4/mmmP-/-n-$	—	—	$k+l$	—	—	l	$D_{4h}^{14}=P4_2/mnm(136)$；$D_{2d}^8=P\bar{4}n2(118)$；$C_{4v}^4=P4_2nm(102)$
58	$4/mmmP-/n--$	—	$h+k$	—	—	h	—	$D_{4h}^7=P4/nmm(129)$

续表

序号	衍射符号	消光规则						空间群
		hkl	$hk0$	$0kl$	hhl	$h00$	$00l$	
59	$4/mmmP\text{-}/\text{--}c$	—	—	—	l	—	l	$D_{4h}^{9}=P4_2/mmc(131)$;$D_{2d}^{2}=P\bar{4}2c(112)$;$C_{4v}^{7}=P4_2mc(105)$
60	$4/mmP\text{-}/\text{-}2_1c$	—	—	—	l	h	l	$D_{2d}^{4}=P\bar{4}2_1c(114)$
61	$4/mmmP\text{-}/\text{-}bc$	—	—	k	l	—	l	$D_{4h}^{13}=P4_2/mbc(135)$;$C_{4v}^{8}=P4_2bc(106)$
62	$4/mmmP\text{-}/\text{-}cc$	—	—	l	l	—	l	$D_{4h}^{2}=P4/mcc(124)$;$C_{4v}^{5}=P4cc(103)$
63	$4/mmmP\text{-}/\text{-}nc$	—	—	$k+l$	l	—	l	$D_{4h}^{6}=P4/mnc(128)$;$C_{4v}^{6}=P4nc(104)$
64	$4/mmmP\text{-}/nb\text{-}$	—	$h+k$	k	—	h	—	$D_{4h}^{3}=P4/nbm(125)$
65	$4/mmmP\text{-}/nc\text{-}$	—	$h+k$	l	—	h	l	$D_{4h}^{16}=P4_2/ncm(138)$
66	$4/mmmP\text{-}/nn\text{-}$	—	$h+k$	$k+l$	—	h	l	$D_{4h}^{12}=P4_2/nnm(134)$
67	$4/mmmP\text{-}/n\text{-}c$	—	$h+k$	—	l	h	l	$D_{4h}^{15}=P4_2/nmc(137)$
68	$4/mmmP\text{-}/nbc$	—	$h+k$	k	l	h	l	$D_{4h}^{11}=P4_2/nbc(133)$
69	$4/mmmP\text{-}/ncc$	—	$h+k$	l	l	h	l	$D_{4h}^{8}=P4/ncc(130)$
70	$4/mmmP\text{-}/nnc$	—	$h+k$	$k+l$	l	h	l	$D_{4h}^{4}=P4/nnc(126)$
71	$4/mmmI\text{-}/\text{---}$	$h+k+l$	$h+k$	$k+l$	$2h+l$	h	l	$D_{4h}^{17}=I4/mmm(139)$;$D_{4}^{9}=I422(97)$;$D_{2d}^{9}=I\bar{4}m2(119)$;$D_{2d}^{11}=I\bar{4}2m(121)$;$C_{4v}^{9}=I4mm(107)$;
72	$4/mmmI4_1/\text{---}$	$h+k+l$	$h+k$	$k+l$	$2h+l$	h	$l=4n$	$D_{4}^{10}=I4_122(98)$
73	$4/mmmI\text{-}/\text{-}c\text{-}$	$h+k+l$	$h+k$	k　l	$2h+l$	h	l	$D_{4h}^{18}=I4/mcm(140)$;$D_{2d}^{10}=I\bar{4}c2(120)$;$C_{4v}^{10}=I4cm(108)$
74	$4/mmmI\text{-}/\text{--}d$	$h+k+l$	$h+k$	$k+l$	$2h+l=4n$	h	$l=4n$	$D_{2d}^{12}=I\bar{4}2d(122)$;$C_{4v}^{11}=I4_1md(109)$
75	$4/mmmI\text{-}/\text{-}cd$	$h+k+l$	$h+k$	k　l	$2h+l=4n$	h	$l=4n$	$C_{4v}^{12}=I4_1cd(110)$
76	$4/mmmI\text{-}/a\text{-}d$	$h+k+l$	h　k	$k+l$	$2h+l=4n$	h	$l=4n$	$D_{4h}^{19}=I4_1/amd(141)$
77	$4/mmmI-/acd$	$h+k+l$	h　k	k　l	$2h+l=4n$	h	$l=4n$	$D_{4h}^{20}=I4_1/acd(142)$

续表

Ⅵ. 三角晶系 劳厄群 $C_{3i}-\bar{3}$

序号	衍射符号	消光规则(H取向)				空间群
		$hkil$	$hh2\bar{h}l$	$h\bar{h}0l$	$000l$	
78	$\bar{3}P$-	—	—	—	—	$C_{3i}^1=P\bar{3}(147)$;$C_3^1=P3(143)$
79	$\bar{3}P3_1$	—	—	—	$l=3n$	$C_3^2=P3_1(144)$;$C_3^3=P3_2(145)$
80	$\bar{3}R-$	$-h+k+l$ 或 $h-k+l=3n$	$l=3n$	$h+l=3n$ 或 $-h+l=3n$	$l=3n$	$C_{3i}^2=R\bar{3}(148)$;$C_3^4=R3(146)$

Ⅶ. 三角晶系 劳厄群 $D_{3d}-\bar{3}m$

序号	衍射符号	消光规则(H取向)				空间群
		$hkil$	$hh2\bar{h}l$	$h\bar{h}0l$	$000l$	
81	$\bar{3}mP$---	—	—	—	—	$D_{3d}^1=P\bar{3}1m(162)$;$D_3^1=P312(149)$; $C_{3v}^1=P3m1(156)$;$C_{3v}^2=P31m(157)$; $D_{3d}^3=P\bar{3}m1(164)$;$D_3^2=P321(150)$
82	$\bar{3}mP3_1$--	—	—	—	$l=3n$	$D_3^3=P3_112(151)$;$D_3^5=P3_212(153)$ $D_3^4=P3_121(152)$;$D_3^6=P3_221(154)$
83	$\bar{3}mP$-c-	—	—	l	l	$D_{3d}^4=P\bar{3}c1(165)$;$C_{3v}^3=P3c1(158)$
84	$\bar{3}mP$--c	—	l	—	l	$D_{3d}^2=P\bar{3}1c(163)$;$C_{3v}^4=P31c(159)$
85	$\bar{3}mR$--	$-h+k+l$ 或 $h-k+l=3n$	$l=3n$	$h+l=3n$ 或 $-h+l=3n$	$l=3n$	$D_{3d}^5=R\bar{3}m(166)$;$D_3^7=R32(155)$; $C_{3v}^5=R3m(160)$
86	$\bar{3}mR$-c	$-h+k+l$ 或 $h-k+l=3n$	$l=3n$	$h+l=3n$, l 或 $-h+l=3n$, l	$l=3n$	$D_{3d}^6=R\bar{3}c(167)$;$C_{3v}^6=R3c(161)$

Ⅷ. 六角晶系 劳厄群 $C_{6h}-6/m$

序号	衍射符号	消光规则	空间群
		$000l$	
87	$6/mP$-/-	—	$C_{6h}^1=P6/m(175)$;$C_6^1=P6(168)$;$C_{3h}^1=P\bar{6}(174)$
88	$6/mP6_3/-$	l	$C_{6h}^2=P6_3/m(176)$;$C_6^6=P6_3(173)$
89	$6/mP6_2/-$	$l=3n$	$C_6^4=P6_2(171)$;$C_6^5=P6_4(172)$
90	$6/mP6_1$/-	$l=6n$	$C_6^2=P6_1(169)$;$C_6^3=P6_5(170)$

续表

Ⅸ. 六角晶系　　劳厄群 $D_{6h}-6/mmm$					
序号	衍射符号	消光规则			空间群
		$hh2\bar{h}l$	$h\bar{h}0l$	$000l$	
91	$6/mmmP\text{-}/\text{---}$	—	—	—	$D_{6h}^1=P6/mmm(191)$;$D_6^1=P622(177)$; $C_{6v}^1=P6mm(183)$;$D_{3h}^1=P\bar{6}m2(187)$; $D_{3h}^3=P\bar{6}2m(189)$
92	$6/mmmP6_3/\text{---}$	—	—	$\boxed{l}$	$D_6^6=P6_322(182)$
93	$6/mmmP6_2/\text{---}$	—	—	$\boxed{l=3n}$	$D_6^4=P6_222(180)$;$D_6^5=P6_422(181)$
94	$6/mmmP6_1/\text{---}$	—	—	$\boxed{l=6n}$	$D_6^2=P6_122(178)$;$D_6^3=P6_522(179)$
95	$6/mmmP\text{-}/\text{--}c$	$\boxed{l}$	—	l	$D_{6h}^4=P6_3/mmc(194)$;$C_{6v}^4=P6_3mc(186)$; $D_{3h}^4=P\bar{6}2c(190)$
96	$6/mmmP\text{-}/\text{-}c\text{--}$	—	$\boxed{l}$	l	$D_{6h}^3=P6_3/mcm(193)$;$C_{6v}^3=P6_3cm(185)$; $D_{3h}^2=P\bar{6}c2(188)$
97	$6/mmmP\text{-}/\text{-}cc$	$\boxed{l}$	$\boxed{l}$	l	$D_{6h}^2=P6/mcc(192)$;$C_{6v}^2=P6cc(184)$

Ⅹ. 立方晶系　　劳厄群 $T_h-m\bar{3}$					
序号	衍射符号	消光规则			空间群
		hkl	$hk0$	$h00$	
98	$m\bar{3}P\text{--}$	—	—	—	$T_h^1=Pm3(200)$;$T^1=P23(195)$
99	$m\bar{3}P2_1\text{-}$	—	—	$\boxed{h}$	$T^4=P2_13(198)$
100	$m\bar{3}Pa-$	—	$\boxed{h}$	h	$T_h^6=Pa\bar{3}(205)$
101	$m\bar{3}Pn-$	—	$\boxed{h+k}$	h	$T_h^2=Pn\bar{3}(201)$
102	$m\bar{3}I\text{--}$	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	h	$T_h^5=Im\bar{3}(204)$;$T^3=I23(197)$; $T^5=I2_13(199)$
103	$m\bar{3}Ia\text{-}$	$\boxed{h+k+l}$	$\boxed{h}$ k	h	$T_h^7=Ia\bar{3}(206)$
104	$m\bar{3}F\text{--}$	$\boxed{\Sigma}$	h;k	h	$T_h^3=Fm\bar{3}(202)$;$T^2=F23(196)$
105	$m\bar{3}Fd\text{-}$	$\boxed{\Sigma}$	$\boxed{h+k=4n}$	$h=4n$	$T_h^4=Fd\bar{3}(203)$

续表

XI. 立方晶系						劳厄群 $O_h-m\bar{3}m$
序号	衍射符号	消　光　规　则				空　间　群
		hkl	$hk0$	hhl	$h00$	
106	$m\bar{3}mP$---	—	—	—	—	$O_h^1=Pm\bar{3}m(221)$；$O^1=P432(207)$；$T_d^1=P\bar{4}3m(215)$
107	$m\bar{3}mP4_2$--	—	—	—	$\boxed{h}$	$O^2=P4_232(208)$
108	$m\bar{3}mP4_1$--	—	—	—	$\boxed{h=4n}$	$O^7=P4_132(213)$；$O^6=P4_332(212)$
109	$m\bar{3}mPn$--	—	$\boxed{h+k}$	—	h	$O_h^4=Pn\bar{3}m(224)$
110	$m\bar{3}mP$--n	—	—	$\boxed{l}$	—	$O_h^3=Pm\bar{3}n(223)$；$T_d^4=P\bar{4}3n(218)$
111	$m\bar{3}mPn-n$	—	$\boxed{h+k}$	$\boxed{l}$	h	$O_h^2=Pn\bar{3}n(222)$
112	$m\bar{3}mI$---	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	l	h	$O_h^9=Im\bar{3}m(229)$；$O^5=I432(211)$；$T_d^3=I\bar{4}3m(217)$
113	$m\bar{3}mI4_1$--	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	l	$\boxed{h=4n}$	$O^8=I4_132(214)$
114	$m\bar{3}mI$--d	$\boxed{h+k+l}$	$h+k$	$\boxed{2h+l=4n}$	h	$T_d^6=I\bar{4}3d(220)$
115	$m\bar{3}mIa$-d	$\boxed{h+k+l}$	$\boxed{h}\ k$	$\boxed{2h+l=4n}$	h	$O_h^{10}=Ia\bar{3}d(230)$
116	$m\bar{3}mF$---	$\boxed{\Sigma}$	h,k	$h+l$	h	$O_h^5=Fm\bar{3}m(225)$；$O^3=F432(209)$；$T_d^2=F\bar{4}3m(216)$
117	$m\bar{3}mF4_1$--	$\boxed{\Sigma}$	h,k	$h+l$	$\boxed{h=4n}$	$O^4=F4_132(210)$
118	$m\bar{3}mF$--c	$\boxed{\Sigma}$	h,k	$h\ \boxed{l}$	h	$O_h^6=Fm\bar{3}c(226)$；$T_d^5=F\bar{4}3c(219)$
119	$m\bar{3}mFd$--	$\boxed{\Sigma}$	$\boxed{h+k=4n}$	$h+l$	$h=4n$	$O_h^7=Fd\bar{3}m(227)$
120	$m\bar{3}mFd$-c	$\boxed{\Sigma}$	$\boxed{h+k=4n}$	$h\ \boxed{l}$	$h=4n$	$O_h^8=Fd\bar{3}c(228)$

注：① 面指数 h,h,l，带框 $\boxed{\quad}$ 为独立的系统消光，不带框的为派生消光条件；② 圆括号（　）中的数字为空间群序号；Σ 晶面指数（hkl）为全奇数或全偶数．正交晶系面指数（hkl）可以互换，例如，当 h 与 l 对调时，A 侧面心转为 C 侧面心，相应的 a 滑移面为 c 滑移面．

第 1 项　标题：从左到右

第一行标有平面群或空间群缩写的赫尔曼-莫古恩符号（Hermann-Mauguin）的

国际符号,空间群的 Schöenflies 符号,该空间群所属点群的缩写国际符号和晶系名称.

第二行标有空间群的序号,空间群完整的国际符号和帕特逊(Patterson)对称性.

某些空间群标题有三行,第三行的内容包括原点的选择、或是坐标轴定向和单胞选择.

第2项　对称元素和一般位置的图示

空间群的图示有两个方面:第一,图示对称元素的相对位置和取向;第二,图示一般位置对称等效点的排列.

除了菱形、三斜晶系外,其他空间群图都是正交投影图,即垂直于图面的投影.投影方向是一个晶胞轴. 假如其他两个晶胞轴不与图示平行,则用下标 p 表示,例如 $\boldsymbol{a}_p$,$\boldsymbol{b}_p$ 或 $\boldsymbol{c}_p$. 图示按右手坐标,$\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{b}$ 平行于图面,坐标原点在左上角,$\boldsymbol{a}$ 轴正方向向下,$\boldsymbol{b}$ 轴正方向向右,$\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 轴间夹角为 γ,$\boldsymbol{c}$ 轴垂直于图面,向上为正. 在等效点图中表示出一般位置,等效点旁的分数和(+)、(-)号标明垂直于图面方向(例如 $\boldsymbol{c}$ 方向)向上或向下的坐标. 图中除了表示出晶胞内的等效点外,也画出了部分靠近晶胞边界外面的等效点. 这有助于了解该空间群的对称性.

对于单斜晶系,标出唯一轴的取向和部分空间群的晶胞选择. 对于七个菱形空间群,$R3$,$R32$,$R\bar{3}$,$R3m$,$R\bar{3}m$, $R3c$ 和 $R\bar{3}c$,有 H 取向的六角坐标系(三倍晶胞)和菱形轴坐标系两种. 同一种空间群两种取向的图示是相同的.

第3项　原点(origin)

给出原点的位置对称性及相对于对称元素的位置,坐标系原点的选择原则见1.9.1节

第4项　不对称单元(asymmetric unit)

空间群表中给出 x,y,z 3 个方向不对称单元的范围,其形式为 $\boldsymbol{P}_{i下限} \leqslant \boldsymbol{P}_i \leqslant \boldsymbol{P}_{i上限}$,$\boldsymbol{P}_i$ 为 x,y,z. 空间群的不对称单元是一部分空间,应用空间群的全部对称操作,可把整个空间完全填满. 因此,对称面和旋转轴必然是不对称单元的边界面或边界棱边. 一个二次旋转轴可二等分边界面,反演中心或是位于不对称单元的顶点,或是位于边界面或边界棱边的中点. 但对于滑移面和螺旋轴则没有这些简单的限制. 一个不对称单元包含了描述晶体结构的全部有关信息. 不对称单元在数学上称为基本区.

对于三角晶系、六角晶系和立方晶系还列出不对称单元的顶点.

第5项　对称操作(symmetry operations)

在空间群表中对称操作的书写形式为

(数字 n)　　对称元素(三位数坐标)

坐标括号中的数字 n 与第8项(等效位置,positions)一般位置中三位数坐标

前的数字 n 是相同的,即坐标为 xyz 的点[一般位置、括号中(1)的坐标]通过对称元素操作能够获得与一般位置括号中相同数字的三位数坐标. 对于初基晶胞,这两列的坐标数目是相同的. 对称元素后面第一个加括号的三位数坐标,只有对称元素为滑移面和螺旋轴时才有,它表明经对称操作后的平移量由括号中的三位数坐标给出. 旋转方向在旋转轴的右上角用(+)或(-)标明,符号(+)为反时针方向旋转. 为简明起见,定义 $a\equiv a\left(\frac{1}{2},0,0\right)$;$b\equiv b\left(0,\frac{1}{2},0\right)$;$c\equiv c\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$. 因此,只有用 g 和 n 表示的复杂的非标准的滑移面和螺旋轴时,其平移量才在括号中加以说明. 另一个不加括号的三位数坐标则是说明该对称元素的位置和方向. 对于旋转反演轴,其反演点的位置另给在它的后面.

例 1. $a\quad x,y,\frac{1}{4}$ 的对称操作为一滑移面,它通过 $x,y,\frac{1}{4}$ 平面,即平行于 $(0,0,1)$,$z=\frac{1}{4}$ 的平面,其平移量为 $\left(\frac{1}{2},0,0\right)$.

例 2. $g\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}\right)\quad x,x,z$ 的对称操作为一滑移面,它通过 x,x,z 平面,沿 3 个方向的平移量是 $\left(\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{2}\right)$.

例 3. $2\left(0,0,\frac{1}{2}\right)\ \frac{1}{4},0,z$ 的对称操作为二次螺旋轴,螺旋轴与 $\frac{1}{4},0,z$ 线重合,并沿 c 方向平移 $\frac{1}{2}$ 周期.

例 4. $\bar{4}^{+}\quad \frac{1}{4},\frac{1}{4},z;\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ 为四次旋转反演轴,它包括以 $\frac{1}{4},\frac{1}{4},z$ 线为轴,反时针旋转 90°,而后通过坐标为 $\frac{1}{4},\frac{1}{4},\frac{1}{4}$ 的点的反演.

对于带心的空间群,对称操作有几个(2,3 或 4)分项,它们作用于每一个一般位置. 分项的数目等于带心晶胞的多重性因子.

例如体心晶胞,空间群为 $Iabc$(73),体心平移量为 $\boldsymbol{t}\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$,在该空间群的第 8 项一般位置的上面一行就标有 $(0,0,0)+$ 和 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$ 相应在对称操作栏目下有两个分项:$(0,0,0)+$ 一组坐标和 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$ 一组坐标.

在对于 $(0,0,0)+$ 一组坐标分项下的(2),对称操作为 $2\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$;$\frac{1}{4},0,z$,即从点 (x,y,z) 通过绕 $\frac{1}{4},0,z$,平移量为 $\boldsymbol{t}\left(0,0,\frac{1}{2}\right)$ 的二次螺旋轴操作后获得 $\bar{x}+\frac{1}{2}$,

$\bar{y},z+\dfrac{1}{2}$,即一般位置的(2)的坐标.

在对于$\left(\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2}\right)$ + 一组坐标分项下的(2),对称操作为 2;0,$\dfrac{1}{4}$,z,即从坐标为(x,y,z)的点通过绕 0,$\dfrac{1}{4}$,z 的二次旋转轴的操作后得$\left(\bar{x},\bar{y}+\dfrac{1}{2},z\right)$,即为一般位置中的(2)加$\left(\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2}\right)$后的结果.

第 6 项　国际表中空间群右面标题

空间群的序号和空间群缩写国际符号.

第 7 项　选用生成元(generators selected)

这一栏目的排列形式:对于初基点阵为:(1);$\boldsymbol{t}(1,0,0)$;$\boldsymbol{t}(0,1,0)$;$\boldsymbol{t}(0,0,1)$;(n_1);(n_2);…在沿三个基矢 $\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$ 平移量的 $\boldsymbol{t}$ 的后面,括号中(n)的数字,表示其对称操作与第 5 项对称操作(symmetry operations)栏目中所列相同数字的对称操作相同,并省略整个点阵即平移量为 1 的平移. 经过上列对称操作的顺序操作(后一个对称操作作用于经前面对称操作所产生的全部阵点),就可由坐标为(xyz)的位置生成一般位置的全部对称等效点.

对于带心点阵,例如底心的平移量为 $\boldsymbol{t}\left(\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2},0\right)$,体心的平移量为 $\boldsymbol{t}\left(\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2}\right)$,它们的平移量在其上述排列形式中加在基矢平移量和对称操作(n_1)之间,其对称操作仍然用“对于(0,0,0) + 一组”(for(0,0,0) + set)的相同数字的对称操作.

原则上生成元的选用不是唯一的,不同的选法可以导出同一的结果,但在国际晶体学表 A 卷中,选择生成元有下列约定的原则:

(i) 同一点群的空间群尽可能选用同类对称操作.

(ii) 生成元及其顺序要选用突出该空间群尽可能多的子群.

(iii) 生成元的选择,使得生成元的乘幂的乘积,生成该空间群的对称操作仅出现二次乘幂.

(iv) 中心对称的空间群应选反演操作(尽可能选位于坐标原点的反演中心)作为生成元.

例如:空间群 $I\ 2_12_12_1$(24),生成元选择为(1);$\boldsymbol{t}(1,0,0)$;$\boldsymbol{t}(0,1,0)$;$\boldsymbol{t}(0,0,1)$;$\boldsymbol{t}\left(\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2},\dfrac{1}{2}\right)$;(2);(3),即从(1)坐标为($x,y,z$),经按上列对称操作的顺序操作并省略了整个点阵的平移后,得到一般位置的全部等效点坐标如下:

$$(x,y,z)$$

$$t\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$$

$$\left(x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z+\frac{1}{2}\right)$$

$$\xrightarrow[2\left(0,0,\frac{1}{2}\right)\quad \frac{1}{4},0,z]{(2)}$$

$$\left(\bar{x}+\frac{1}{2},\bar{y},z+\frac{1}{2}\right)$$

$$\left(\bar{x},\bar{y}+\frac{1}{2},z\right)$$

$$\xrightarrow[2\left(0,\frac{1}{2},0\right)\quad 0,y,\frac{1}{4}]{(3)}$$

$$\left(\bar{x},y+\frac{1}{2},\bar{z}+\frac{1}{2}\right)$$

$$\left(x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},\bar{z}\right)$$

$$\left(\bar{x}+\frac{1}{2},y,\bar{z}\right)$$

$$\left(x,\bar{y},\bar{z}+\frac{1}{2}\right)$$

第8项　等效位置,即伍科夫(Wyckoff)位置这一栏目包含:多重性因子(multiplicity)、伍科夫字母(Wyckoff letter)、点对称性(site symmetry)、坐标(coordinates)、衍射条件(diffraction conditions).

多重性因子 M 为单胞中等效点的数目.

伍科夫字母定义:伍科夫位置的最底部位置为a,顺序连续向上编b,c,….这些英文字母为伍科夫位置的代码.

点对称性表示伍科夫位置的点对称性,点对称群是同形于(固有或非固有)该空间群所属点阵的子群.相同特殊位置的不同点的点对称群是该空间群的共轭子群,因此一个特殊位置的所有的点用同一点对称符号描述.

坐标包括一般位置等效点和特殊位置等效点的坐标,一般等效点对称性为1,即无平移以外的对称性.特殊位置的等效点为各种对称位置的等效点.对称性愈高的位置,等效点的数目愈少,其等效点数目为一般位置等效点数除以该位置对称操作的阶次.

坐标用三位数表示,对于带心的晶胞,在该空间群一般位置坐标上面,列出其应相加的平移量.例如对于体心空间群,在一般位置坐标上,列有(0,0,0)+和 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)+$,即对于该空间群一般位置或特殊位置的全部等效点的坐标均应加上(0,0,0)和 $\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}\right)$.

衍射条件列在这一栏目的最右边,通常称之为系统消光.应用它,根据X射线衍射所出现的面指数确定空间群.同时根据衍射线的强度考虑原子所占据等效点系.衍射条件有一般的和特殊的两类.一般衍射条件适用于该空间群的全部伍科夫位置,而特殊衍射条件仅适用于特殊的伍科夫位置.即对于特殊位置的衍射除

了一般衍射条件外,还应附加该位置的特殊衍射条件.

第 9 项　特殊投影面的对称性(symmetry of special projections)

晶体结构常用若干垂直于特殊方向的投影面,即二维平面来表征. 虽然沿晶体的任何方向投影都将有用,但是它不能反映晶体结构的特征. 由于晶体具有周期性的结构,只有沿点阵矢量方向的投影才能较敏感地反映结构的特征. 国际晶体学表 A 卷中每个三维空间群图表都列出了若干特殊投影的对称性,利用投影结构的对称性可以简化结构因子和电子密度投影的计算,从而有助于晶体结构分析.

在特殊投影面对称性的项目下,对于每一个空间群都列出 3 个投影面的投影方向,投影所得的平面群,投影单胞的轴和原点.

第一行:投影面方向和平面群符号,所有投影都是正交的,以确保圆球原子在投影图上均表现为圆形. 对于每一空间群都给出了 3 个投影面,对于不同晶系,其投影方向如下:

$$\left.\begin{array}{l}\text{三斜晶系}\\\text{单斜晶系}\\\text{正交晶系}\end{array}\right\}[001],[100],[010]$$

四方晶系[001],[100],[110]

六角晶系[001],[100],[210]

菱形晶系[111],$[1\bar{1}0]$,$[2\bar{1}\bar{1}]$

立方晶系[001],[111],[110]

平面群的 Hermann-Mauguin 符号来自空间群的投影面. 如果需要的话,符号还带有方向,例如平面群 Pm,用 $P1m1$ 或 $P11m$ 符号表示.

第二行为平面群基矢 $\boldsymbol{a}'$,$\boldsymbol{b}'$与空间群基矢 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 之间的关系. $\boldsymbol{a}'$与 $\boldsymbol{b}'$用 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 的线性组合来表示.

第三行为平面群原点的位置.

第 10 项　最大非同构子群(maximal non-isomorphic subgroup)

空间群的最大非同构子群可分为:母群与子群具有相同的平移群,但子群的点群阶数降低的 t 子群(Ⅰ型)和母群与子群的点群相同,但母群中的一部分平移在子群中失去的 k 子群(Ⅱ型)两大类. 从实用观点出发,Ⅱ型又可分为空间群与子群的惯用晶胞相同,空间群惯用晶胞是有心的,子群失去了某些或全部有心平移的Ⅱa 型和子群的惯用晶胞大于空间群的惯用晶胞,且子群与母群不同形的Ⅱb 型. Ⅱc 类是 k 子群的另一系列,该子群或是与空间群相同,或是属于左右对形的空间群类型,将在下一项目中叙述.

Ⅰ型和Ⅱa 型的最大子群书写形式为

[i]HMS1(HMS2) 数字序列

其中[i]为子群在母群中的指数(在方括号内). 即倍集数(number of coset),当母

群为 G_N,子群为 $G_N{}'$时,i 值为 N/N'. HMS1 为子群的 Hermann-Mauguin 符号,它可能用非惯用符号. HMS2(在圆括号内)为子群的 Hermann-Mauguin 惯用符号,它只有当 HMS1 为非惯用符号时才使用. 数字序列为保留在子群中一般位置的编号,数字所表示的坐标为在空间群表第 8 项一般位置中相同数字的坐标.

对于Ⅰ型,带心的空间群保留全部平移量.

(数字)+:表示括号内全部数字所给出的坐标,都应分别加上该空间群全部带心的平移量.

对于Ⅱa 型,它不保留该空间群的全部带心平移量,所附加的平移量在数字后面直接给出.

(数字)+($\boldsymbol{t}_1$,$\boldsymbol{t}_2$,$\boldsymbol{t}_3$):表示括号内数字所给出的坐标,都应分别加上($\boldsymbol{t}_1$,$\boldsymbol{t}_2$,$\boldsymbol{t}_3$)平移量.

例如,空间群 $C1m1$(8)的书写形式为:

$$\text{Ⅰ}\ [2]C1(P1)\ 1+$$

$$\text{Ⅱa}\ [2]P1m1(Pm)\ 1;2$$

$$[2]P1a1(Pc)\quad 1;2+\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$$

方括号中的[2]表示该空间群的子群的指数为 2,随后由于子群的 Hermann-Mauguin 符号为非惯用符号,所以在其后用括号加注了惯用的 Hermann-Mauguin 符号.

其中数字 1+表示除 1 所相应的坐标(x,y,z)外,另一坐标为加上该空间群的平移量,C 底心的平移量为$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$,因此另一坐标为$\left(x+\frac{1}{2},y+\frac{1}{2},z\right)$.

1;2 为该空间群一般位置(1)与(2)所相应的坐标,它们分别为(x,y,z)和 $\boldsymbol{t}(x,\bar{y},z)$.

$1;2+\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$为(1)所相应的坐标,以及(2)所相应的坐标要加上平移$\left(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0\right)$. 因此,它们分别为($x,y,z$)和$\left(x+\frac{1}{2},\bar{y}+\frac{1}{2},z\right)$.

Ⅱb 的书写形式为

$$[i]\text{HMS1}(\text{矢量})(\text{HMS2})$$

其中[i],HMS1,(HMS2)所表示的意义同上一节. (矢量)一项中,子群的基矢 $\boldsymbol{a}'$,$\boldsymbol{b}'$,$\boldsymbol{c}'$用空间群的基矢 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 的关系式表示. 如果子群基矢与空间群相同,如 $\boldsymbol{a}'=\boldsymbol{a}$ 时,则在(矢量)项中不书写.

Ⅱb 与Ⅰ和Ⅱa 项不同,保留在Ⅱb 子群中的坐标不列出. 这意味着对于具有相同 Hermann-Mauguin 符号以及与空间群相同基矢,但含有不同的坐标三位数结合的所有子群,这一条目是相同的. 因此,在Ⅱb 项中一个条目可能相应于多于一

个子群.

第11项　最低指数的最大同构子群(maximal isomorphic subgroup of lowest index)

k 子群的另一系列是同构子群,其项目名称为Ⅱc. 即该子群与母群的空间群类型相同或是左右对形的空间群类型. 同时子群的惯用晶胞比母群大. 这一项目的书写形式同Ⅲb,一个条目可以相应于多于一个同构子群. 例如 $Pmmm$(47)空间群,就有 63 个指数为[2]的同构子群,其中 7 个 t 子群列在Ⅰ项中,在Ⅱb 项中所列 16 个子群,系属于 50 个同构子群,Ⅱc 项中所列的 1 个,它代表剩余的 6 个子群.

由于空间群的最大同构子群的数目总是无限的,因而在Ⅱc 项目中限制其为最低指数的同构子群类. 考虑了不同类型晶胞的增大,对于单斜、四方、三角、六角晶系的空间群,在平行与垂直于主旋转轴的两个方向增大. 对于正交晶系,在 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 三个方向增大. 立方晶系的 3 个方向增大相同量. 三斜晶系的任一轴向增大. 晶胞在不同方向增大、指数相等的两个同构子群 H_1 和 H_2,对于空间群可能起着相似的作用. 根据群论,H_1 和 H_2 为共轭同构子群,这样的子群收集在同一条目中,其不同矢量关系在括号中用“or”分开.

例如:空间群 $Pccm$(49)

Ⅱc[2]$Pccm$($\boldsymbol{a}'=2\boldsymbol{a}$ or $\boldsymbol{b}'=2\boldsymbol{b}$);[3]$Pccm$($\boldsymbol{c}'=3\boldsymbol{c}$)

Hermann-Mauguin 符号前面的指数[2]与[3]分别为 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$ 轴和 $\boldsymbol{c}$ 轴的增大倍数.

第 12 项　最小非同构母群(minimal non-isomorphic supergroups)

假如某子群是一个母群的最大子群,那么这个母群就称为该子群的最小母群. 最小非同构母群,也可分为同平移 t 母群(Ⅰ型)和同点群 k 母群(Ⅱ型)两类. t 母群(Ⅰ型)包括在母群中的空间群指数[i]和母群惯用的 Hermann-Mauguin 符号. 对于 k 母群(Ⅱ型)不再分为Ⅱa 和Ⅱb两类. 它所给出的信息类似于非同构子群Ⅱb,即给出在母群中空间群指数[i]、母群的 Hermann-Mauguin 符号以及空间群基矢与母群基矢的关系(在圆括号内),和母群惯用的 Hermann-Mauguin 符号(在圆括号内)或是 k 母群的常用晶胞小于空间群的晶胞,或是母群含有附加的心平移.

§1.10　X 射线衍射方程

1.10.1　布拉格(Bragg)衍射方程式

英国物理学者布拉格把晶体的点阵结构看成为一组相互平行且等距离的原子平面,不管这些原子在平面上如何分布,如果衍射光束服从反射定律(反射光线在入射平面中,反射角等于入射角),则这组晶面所反射的 X 射线,只有当其光程差

是 X 射线波长的整数倍时才相互增强,出现衍射. 据此,布拉格于 1913 年导出了一个比较直观的 X 射线衍射方程式.

设有一束波长为 λ 的单色 X 射线入射到面间距为 d_{hkl} 的晶面组,如图 1.49 所示. 晶面组与入射线和反射线的交角为 θ(θ 等于衍射光线和入射光线夹角的一半),相邻的晶面,例如图 1.49 中的晶面 1 与晶面 2,所反射的 X 射线的光程差为 $MB+BN$,由于 OB 垂直于晶面组,所以等于晶面间距 d_{hkl},OM 垂直于入射线,因此,$\angle MOB$ 等于入射角 θ. $MB=BN=OB\sin\theta=d_{hkl}\sin\theta$. 所以,光程差 $MB+BN=2d_{hkl}\sin\theta$. 发生衍射的必要条件是光程差是波长的整数倍,由此推得著名的布拉格衍射方程式:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \tag{1.24a}$$

其中 n 为正整数,衍射级数. $n=1,2,3,\cdots$ 时,分别称为一级、二级、三级,……衍射. 只有在满足布拉格衍射方程式的条件时,才能发生衍射. 因此, 晶体反射 X 射线是一种“选择反射”.

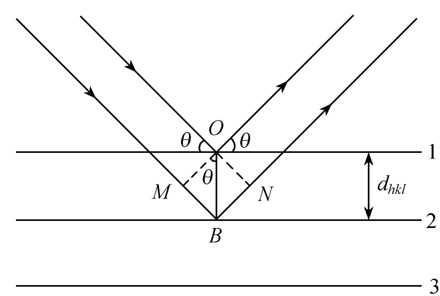


图 1.49　布拉格(Bragg)衍射方程式的推导

从布拉格衍射方程式可见,对于一组点阵平面(hkl),由于 $\sin\theta<1$,可能有的反射角的数目等于(满足布拉格方程式和 $n\lambda<2d$)整数 n 的数目. 第 n 级的反射也可以看成是与(hkl)晶面组相平行,但面间距为 d/n 的平面组(不管在这些平面上是否有原子存在)的第一级衍射. 依照米勒指数的定义,这些平面的指数为(nh, nk, nl). 用这样广义的点阵平面,布拉格方程式可简化为

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \tag{1.24b}$$

每一个给定面指数的平面只和一个衍射角 θ 相对应,这样就把衍射角、面间距和波长的关系简化了. 由于 $\sin\theta$ 的值小于 1,因此,只有 $d>\frac{\lambda}{2}$ 面间距的晶面组才能发生衍射.

如果在入射线中存在谐波 $\frac{1}{2}\lambda$, $\frac{1}{3}\lambda$, $\cdots$(当使用晶体单色器时),则(nh, nk, nl)和(hkl)晶面组将在同一衍射角 θ 发生衍射.

1.10.2　晶面间距与晶体点阵常数的关系

单色 X 射线入射到晶体时,当满足布拉格公式时,产生衍射. 从实验所测得的衍射角 θ 可获得一系列不同晶面组(hkl)的 d_{hkl}值. 从晶体学的关系式,面指数为(hkl)的晶面,其面间距 d_{hkl}与晶体的点阵常数 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ 的关系为

1. 立方晶系

$$a=b=c,\quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ,\quad v=a^3$$

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2+l^2}{a^2} \tag{1.25}$$

2. 四方晶系

$$a=b\neq c,\quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ,\quad v=a^2c$$

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2} \tag{1.26}$$

3. 正交晶系

$$a\neq b\neq c,\quad \alpha=\beta=\gamma=90^\circ,\quad v=abc$$

$$\frac{1}{d^2}=\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2} \tag{1.27}$$

4. 六角晶系

$$a=b\neq c,\quad \alpha=\beta=90^\circ,\quad \gamma=120^\circ,\quad v=\frac{\sqrt{3}}{2}a^2c$$

$$\frac{1}{d^2}=\frac{4}{3a^2}(h^2+hk+k^2)+\frac{l^2}{c^2} \tag{1.28}$$

5. 三角晶系

$$a=b=c,\quad \alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ<120^\circ$$

$$v=a^3\sqrt{1-3\cos^2\alpha+2\cos^3\alpha}$$

$$\frac{1}{d^2}=\frac{[(h^2+k^2+l^2)\sin^2\alpha+2(hk+hl+kl)(\cos^2\alpha-\cos\alpha)]}{[a^2(1+2\cos^3\alpha-3\cos^2\alpha)]} \tag{1.29}$$

三角晶系最简单的晶胞是一个菱面体晶胞. 菱面体晶胞也可看做是一个复杂的六角晶胞,晶胞中含有 3 个点,坐标分别为(0,0,0),$\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3},\frac{1}{3}\right)$和$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{2}{3}\right)$,如图 1.50 所示. 菱面体三角晶系和六角晶系的两种晶胞有时共同用来描述一种晶体. 例如天然晶体的外形是菱面形的,但在计算面间距时,用六角晶系描述比较方便. 菱面体点阵和复杂六角点阵相互变换的对应关系见表 1.16.

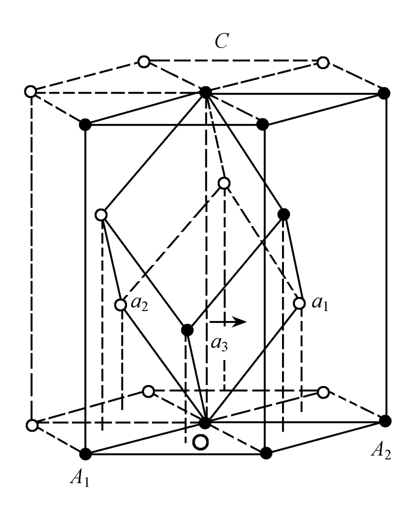


图 1.50　菱面体点阵的元晶胞及其与复杂六角晶胞的关系

6. 单斜晶系

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha = \gamma = 90°, \quad \beta \neq 90°, \quad v = abc\sin\beta$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2/a^2 + l^2/c^2 - (2hl/ac)\cos\beta}{\sin^2\beta} + \frac{k^2}{b^2} \tag{1.30}$$

7. 三斜晶系

$$a \neq b \neq c, \quad \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90°,$$

$$v = abc(1 + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma)^{1/2}$$

$$\begin{aligned}\frac{1}{d^2} = \frac{1}{v^2}\{&h^2b^2c^2\sin^2\alpha + k^2c^2a^2\sin^2\beta + l^2a^2b^2\sin^2\gamma \\ &+ abc[kla(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \\ &+ lhb(\cos\gamma\cos\alpha - \cos\beta) \\ &+ hkc(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)]\}\end{aligned} \tag{1.31}$$

1.10.3　晶面间距与晶体倒易点阵晶胞参数的关系

三斜晶系的晶面间距与倒易点阵参数的关系为

$$\begin{aligned}\frac{1}{d^2} = &h^2a^{*2} + k^2b^{*2} + l^2c^{*2} + 2hka^*b^*\cos\gamma^* \\ &+ 2lhc^*a^*\cos\beta^* + 2klb^*c^*\cos\alpha^*\end{aligned} \tag{1.32}$$

其他晶系可根据晶胞形状的限制加以简化.

表 1.16　菱面体点阵与复杂六角点阵的相互变换

	菱　面　体　晶　胞	六　角　晶　胞
元晶胞	长度为 u 的轴 $\boldsymbol{a}_1, \boldsymbol{a}_2, \boldsymbol{a}_3$，它们之间的角度为 α $u = \frac{1}{3}\sqrt{3a^2 + c^2}$ $\sin\frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2}\frac{1}{\sqrt{3+\left(\frac{c}{a}\right)^2}}$	长度为 a 和 c 的轴 $\mathscr{A}_1, \mathscr{A}_2, \boldsymbol{C}$ $a = 2u\sin\frac{\alpha}{2}$ $\frac{c}{a} = \sqrt{\frac{9}{4\sin^2\frac{\alpha}{2}} - 3}$ $c = u\sqrt{3(1+2\cos\alpha)}$
原子数/元晶胞	1	3. 坐标 $\begin{cases} 0 & 0 & 0 \\ \frac{2}{3} & \frac{1}{3} & \frac{1}{3} \\ \frac{1}{3} & \frac{2}{3} & \frac{2}{3} \end{cases}$
轴	$\boldsymbol{a}_1 = \frac{1}{3}(-\mathscr{A}_1 + \mathscr{A}_2 + \boldsymbol{C})$ $\boldsymbol{a}_2 = \frac{1}{3}(-\mathscr{A}_1 - 2\mathscr{A}_2 + \boldsymbol{C})$ $\boldsymbol{a}_3 = \frac{1}{3}(2\mathscr{A}_1 + \mathscr{A}_2 + \boldsymbol{C})$	$\mathscr{A}_1 = \boldsymbol{a}_3 - \boldsymbol{a}_1$ $\mathscr{A}_2 = \boldsymbol{a}_1 - \boldsymbol{a}_2$ $\boldsymbol{C} = (\boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{a}_2 + \boldsymbol{a}_3)$
点阵平面的指数	(hkl)　$h = \frac{1}{3}(-H+K+L)$ $k = \frac{1}{3}(-H+K+L) - K$ $l = \frac{1}{3}(-H+K+L) + H$	(HKL)　$H = l - h$ $K = h - k$ $L = h + k + l$
平面间距	$d_{hkl} = \frac{u\sqrt{2}\sin\frac{\alpha}{2}\sqrt{1+2\cos\alpha}}{\sqrt{(h^2+k^2+l^2)+\cos\alpha(h^2+k^2+l^2-2hk-2hl-2kl)}}$	$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{\frac{4}{3}(H^2+HK+K^2)+L^2\left(\frac{a}{c}\right)^2}}$

参　考　文　献

[1] Китайгородский А И. Рентгеноструктурный анализ. Москва: Гос. изд. техн-теор. лит., 1950, глава Ⅰ, Ⅲ

[2] Бокий Г В. Кристаллохимия. Москва: Изл. Мгу, 1960, глава Ⅰ—Ⅷ

[3] Peiser H S et al.. X-Ray Diffraction by Polycrystalline Materials. London: Chapman & Hall, 1960

[4] Taylor A. X-Ray Metallography. New York: John Wiley & Sons, 1961, Chapter Ⅳ, Ⅴ

[5] Bunn C W. Chemical Crystallography. 2nd Ed. London: Oxford University Press, 1961, Chapter Ⅰ—Ⅳ
[6] 许顺生. 金属 X 射线学. 上海：上海科学技术出版社，1962，第三、四章
[7] Buerger M J. Elementary Crystallography. Rev. Ed. New York: John Wiley & Sons, 1963
[8] Guinier A. X-ray Diffraction. San Francisco: Freeman, 1963
[9] Kleber W. An Introduction to Crystallography (Trans. by Wooster W A. and Wooster A M.). Berlin: Verlag Technik, 1970
[10] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York: John Wiley & Sons, 1974, Chapter 1
[11] Azaroff L V et al.. X-Ray Diffraction. New York: McGraw-Hill, 1974
[12] Philips F C. An Introduction to Crystallography. 3rd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1979
[13] 张克从. 近代晶体学基础（上册）. 北京：科学出版社, 1987, 第一、二、三章
[14] 王仁卉, 郭可信. 晶体学中的对称性. 北京：科学出版社，1990
[15] 梁栋材. X 射线晶体学基础. 北京：科学出版社，1991
[16] 梁敬魁. 相图与相结构.（下册）. 北京：科学出版社，1993
[17] 肖序刚. 晶体结构几何理论（第二版）. 北京：高等教育出版社，1993
[18] Jenkins R, Snyder R L. Introduetion to X-ray powder diffractometry. New-York: John Wiley & Sons. Inc., 1996
[19] Henry N F M et al. (Eds.). International Tables for X-Ray Crystallography. Symmetry Groups, Kynoch Press 1952, Vol. 1; Mathematical Tables, 1959, Vol. Ⅱ; Physical and Chemical Tables, 1962, Vol. Ⅲ; Revised and Supplementary Tables, 1974, Vol. Ⅳ; Space Group Symmetry, 1983 (Vol. A)

第二章　化合物结构的晶体化学基础

由于组成化合物的元素种类繁多,而且大多数化合物在常温和常压下以晶体形式出现,它们的晶体结构丰富多彩,然而具有一些共同的特点,对化合物晶体结构的基本规律和影响结构的相关因素的了解和掌握,将有助于对化合物提出正确的结构模型. 本章讨论化合物晶体结构的一般规律、主要特点以及决定或影响晶体结构的若干因素.

§2.1　化合物分类和晶体结构类型概述[1~6]

2.1.1　二元和多元复杂化合物的组分分类

在对二元或多元化合物进行组分分类时,元素周期表(见表2.5)中ⅣA垂直线是最重要的. 大多数ⅣA族元素的结构服从成键数 $K=8-N$(N 为族数)规律,成键数为4,同时在晶体结构中原子属同一种键的结合. 例如金刚石、硅、锗等,它们都是四配位共价键结合. 在这一垂直线右边的元素虽然服从 $K=8-N$ 规律,在结构中原子间具有多种键的结合方式,例如ⅤA族的P, As, Sb, Bi 等属层状结构,层内每个原子有3个配位,原子间距较短,以共价键结合. 但层间原子间距较大,作用力弱. 左边的元素不服从 $K=8-N$ 规律,但原子间属于同一种键的结合方式或几乎是同一种键的结合方式的结构,例如金属元素的晶体结构,多数为密堆积金属键结合. ⅣA族元素既具有金属性,又具有非金属的特点,这也反映在一系列的化合物中,如 SnO_2 和 PbO_2 属金红石(TiO_2)型结构,PbF_2 属 CaF_2 型结构,在这些化合物中ⅣA族元素起着正电性的作用. 而对于属于 Na_2O 型结构的 Mg_2Sn 和 Mg_2Pb,ⅣA族元素则起着负电性的作用.

通过ⅣA族的垂直线把金属元素与非金属元素分开,这一垂直线可以把二元化合物分成如下三大类:

(1) 金属间化合物的区域,即位于垂直线左边的金属元素相互间组成的化合物.

(2) 金属元素与非金属元素组成的化合物,通常服从键价规律,它们是无机化合物和矿物研究的主要对象,也可称这一区域为无机化合物的区域.

(3) 位于垂直线右边为非金属元素相互之间组成的化合物区域. 但是按其性质而言,这些非金属元素相互之间所组成的化合物,其性质差别显著. 所以在这一

区域还必须加一从硼到砹(At. No. 85)对角线,在这一对角线的右边是形成分子结构的元素,或是形成 $K<8-N$ 的复杂分子结构,例如,烯、炔类、碳氢化合物. 这一区域为分子化合物区域或称有机化合物和它的同系物的区域. 位于对角线下面的元素(Sb, Bi, Po)称半金属,如果其结构不服从 Hume-Rothery 规则的话,则 $K>8-N$. Hume-Rothery 规则指的是由电子浓度决定结构的一类化合物,即电子/原子比为3/2(21/14)的稳定相为 $B2$ 型 β 相,21/13 为 $D8_2$ 型 γ 黄铜相,7/4(21/12)为 $A3$ 型 ε 相. 这些元素之间所形成的化合物,并不组成专门的化合物区域,因为按其性质,它们有的接近于金属间化合物,有的接近于无机化合物,有的接近于分子化合物.

第一类化合物的特征是金属键,第二类化合物的特征是从典型的离子键(如 NaCl 型)逐步过渡到典型的共价键(如 PtS 型),第三类的化合物通常具有多种的键合方式,在分子内部属共价键结合,在分子之间靠范德瓦耳斯(van der Waals)键相结合,半金属元素化合物取决于与之化合的元素的性质和外界条件,可接近于上述某一种键合方式.

用化学键的类型作为化合物分类的基础是缺乏依据的,这是因为实际的晶体具有典型的单一化学键结合(离子键、共价键、金属键、范德瓦耳斯键等)的化合物只是个别的,而绝大部分的化合物则是具有多种化学键结合方式的中间键型. 同时要从两种或三种键合方式中挑选出一种又缺乏客观标准,所以要确定化合物属于哪一种键型就不是客观的. 另外,目前还没有简单的能够区分键型的理想方法. 这给用化学键类型作为化合物分类的基础带来很大的困难,但这并不减弱化学键理论在晶体化学研究方面的巨大作用.

如果用英文字母表的开头字母 A,B,C,…代表ⅣA 族垂直线左边的金属元素,右边的非金属元素用末后字母…,X,Y,Z 等表示,则二元或多元复杂化合物的分类见表2.1.

表2.1 化合物的分类

单　质	A				X
二元化合物	AB	AX			XY
三元化合物	ABC	ABX	AXY		XYZ
四元化合物	ABCD	ABCX	ABXY	AXYZ	WXYZ

表2.1中金属元素与非金属元素可以按不同比例组成化合物,其中无机二元定比例化合物,其分类可基于按两种离子不同的数量比的组合,因此就可能有下列一系列化合物(包括阴、阳离子数量相反的组合):

$AX, AX_2, AX_3, AX_4, AX_5, AX_6, AX_7, AX_8, AX_9, \cdots$

$A_2X_3, A_2X_5, A_2X_7, A_2X_9, \cdots$

A_3X_4, A_3X_5, A_3X_7, A_3X_8, …

A_4X_5, A_4X_7, A_4X_9, …

然而不是上述所有的组合都是可能的,对于晶体结构,其化合式必须受晶体结构理论和键价理论的限制.

根据晶体对称性的理论,在230个空间群中只有具有某一确定的可约性比例的等效点系才是可能的,因此,从二元化合物的各种各样的组合中,只有下列13种是可能的:

AX, AX_2, AX_3, AX_4, AX_6, AX_8,

AX_{12}, AX_{16}, AX_{24}, AX_{48},

A_2X_3, A_3X_4, A_3X_8

根据键价理论,正电价不超过8,负电价不超过4. 上述13种化合式中列在中间一行的4种,显然不满足键价理论的要求,因此,对二元化合物只有9种化合式是可能的,即

AX, AX_2, AX_3, AX_4, AX_6, AX_8, A_2X_3, A_3X_4, A_3X_8

上述9种化合式指的是一种离子占据一种等效点系. 如果一种离子占据两种以上等效点系,则该化合物从结构观点应认为是多元化合物. 如 PBr_5,其结构可看成四面体络合物 PBr_4^+ 和阴离子 Br^-,即 $[PBr_4]Br$. P_2O_5 的结构则是P占据两种等效点系,而O占据4种等效点系,因此它们应属于多元化合物.

2.1.2　晶体结构类型的分类

任何一种分类法(其中包括晶体结构类型)要找到一个确定的、明显的界线将是很困难的,依据某一种分类的标志都只能适用于某一种特定的情况,晶体结构可以准确地给出原子间距的数据,因此晶体结构的类型可根据原子间的距离以及在三维空间的延伸情况来划分,应用这个标志,可将晶体结构分为5大类.

1. 链状结构　原子以相同的间距或近似相同的间距只沿一维方向无限延续的结构. 在同一链内原子间距小于链间的原子间距,如三角晶系的白硒的晶体结构,空间群为 $P3_121$,用六角晶系表示的晶胞参数为 $a = 4.366\text{Å}$, $c = 4.958\text{Å}$. 链内原子间距为2.37Å. 链间每个原子与4个原子接触,其中最短原子间距则为3.44Å. 其结构属于多种键合的结构,链内原子靠共价键结合,而链间则是靠范德瓦尔斯键结合. 用六角晶系表示的白硒晶体结构见图2.1.

2. 层状结构　原子以相同的间距或近似相同的间距只能是沿一个二维面无限延续的结构,其结构特征是在同一个二维面内原子间距远小于面间的距离,如石墨,空间群为 $P6_3/mmc$,晶胞参数为 $a = 2.4612\text{Å}$, $c = 6.7090\text{Å}$. 在平面层内最短原

子间距为1.42Å,而在平面层之间则为3.39Å,在同一平面内的原子靠共价键结合,而平面层间则是靠范德瓦尔斯键相结合. 石墨的晶体结构见图2.2.

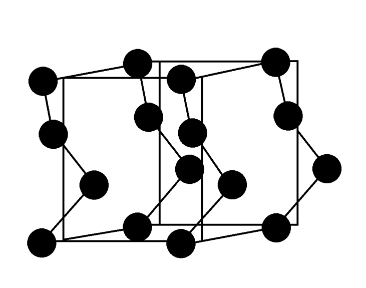


图2.1　白硒链状结构

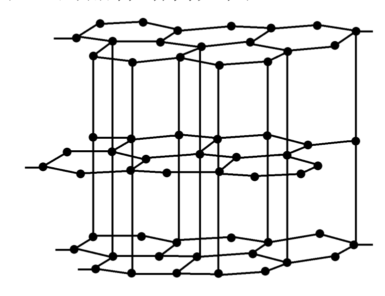


图2.2　石墨型层状结构

3. 岛状结构　作为这种结构的基本单元的是一个分子. 每一分子由若干个原子组成封闭的"岛"状的基本结构单元. 分子内原子间距远小于分子之间的距离,这类结构称为岛状结构. 硫在常温、常压下最稳定的晶型是正交晶系,属岛状结构,空间群为 *Fddd*,晶胞参数为 $a=10.465$Å,$b=12.866$Å,$c=24.486$Å. 每8个硫原子组成一个分子 S_8,如图2.3(a)所示. 每单胞由16个 S_8 分子所组成,在分子内原子间距为2.06Å,而不同分子的S原子间距为3.30Å. 正交晶系 S_8 的晶体结构见图2.3(b).

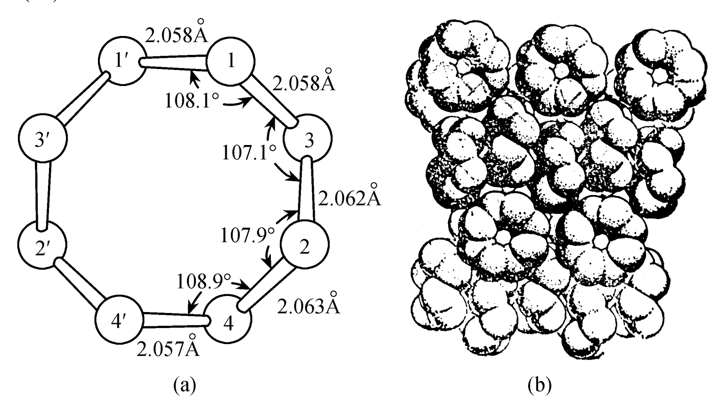


图2.3　硫的正交岛状结构

(a) 结构单元 S_8 分子构型;(b) S_8 分子的堆积

4. 配位结构　把原子作为结构单元,用相同的原子间距或接近于相同的原子间距向三维空间作周期性无限延伸的结构,即从某一原子用相等或近似相等的键长可以经过结构中的全部原子而形成的三维原子网络结构,它属于单一键合的结构. 如离子键的NaCl型结构、共价键的金刚石型结构、金属键的大部分金属元素

结构和范德瓦尔斯键的惰性气体元素晶体结构. 这一类结构的特征是配位数大,形成规则的配位多面体. 金刚石型结构如图 2.4 所示. 空间群为 $Fd3m$,晶胞参数 $a = 3.5669\text{Å}$,C—C 键的键长为 1.544Å.

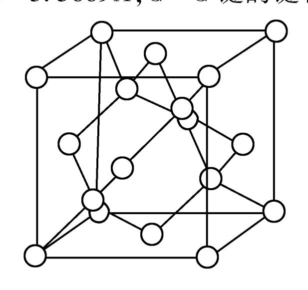


图 2.4　金刚石型配位结构

5. 骨架结构(构架结构)　在晶体结构中有一部分原子(或离子)间距相等,并可向三维空间无限延续,组成结构的骨架,其他原子(或离子)按另一种距离分布. 骨架结构与配位结构的特征有些相似. 有时可以从配位结构随成分和价态连续地转变为骨架结构,如 WO_3,属于配位结构,W 位于氧原子的八面体配位中心,WO_6 八面体共顶按简单立方点阵方式连接成三维骨架,见图 2.5(a). 而 Na_xWO_3,则属于骨架结构,它是在 WO_3 结构的基础上,在其体心填入一个 Na^+ 离子见图2.5(b). 因为在 Na_xWO_3 结构中 W^{5+} 与 O^{2-} 的间距在三维空间中可无限延伸,但用 W—O 的同一距离就不可能通过 Na^+ 离子. Na^+—O^{2-} 的距离为 W—O 距离的 $\sqrt{2}$倍,随 Na^+ 离子的增加,W 从 6 价相应地降为 5 价,当 Na^+ 含量为 1 时,W 全部为 5 价,随 Na^+ 含量的变化,晶体的点阵常数随之变化,物理性能也随着发生变化.

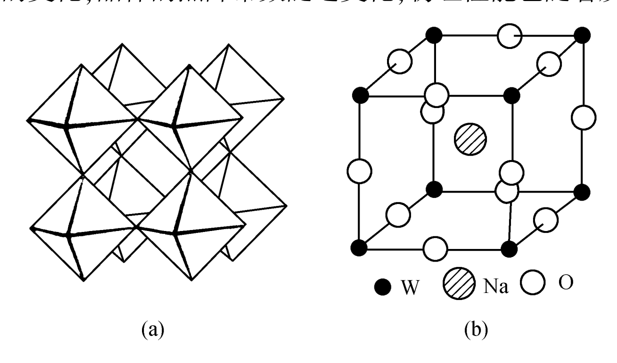


图 2.5　从 WO_3 配位结构(a)转变为 $NaWO_3$ 骨架结构(b)

晶体所属的结构类型可根据原子间距加以判断,如果用晶体立体结构模型,则判断晶体属于哪一种结构类型比较方便的方法是用一圆规,根据结构模型的比例尺,按某一原子间距,用圆规的一个脚从一个原子沿晶体结构中的可能方向移动到另一个原子,这样就可以根据通过结构中原子的情况来判定所属的结构类型.

2.1.3　晶体所属空间群分布的统计

从已知的晶体结构的微观对称关系中,可以找到约 200 种空间群的代表,随着结构分析工作的增加,实验没观察到的空间群仍可出现,具有对称中心的晶体占全

部已测定结构的74%，其中分别在无机晶体中具有对称中心的约占82%，在有机晶体中约占60%. 当然，随着结构分析技术的发展，没有对称中心晶体的被测定数目将会增加.

在参考文献[7]与[8]中，对5600种无机物和3200种有机物进行了统计，所得结果见表2.2. 从表2.2可见，9种空间群占无机物的43%，6种空间群占有机物的62%，表中所列的12种空间群占全部结构的一半以上.

表2.2　晶体结构所属空间群的分布

空间群	无机物(%)	有机物(%)	全部结构(%)
$C_i^1-P\bar{1}$	1	5	3
$C_2^2-P2_1$	—	8	3
$C_{2h}^5-P2_1/c$	5	26	13
C_{2h}^6-C2/c	4	7	5
$D_2^4-P2_12_12_1$	—	13	5
$D_{2h}^{15}-Pbca$	—	3	1
$D_{2h}^{16}-Pnma$	7	—	5
$D_{3d}^5-R\bar{3}m$	4	—	2
$D_{6h}^4-P6_3/mmc$	4	—	3
O_h^1-Pm3m	4	—	3
O_h^5-Pm3m	9	—	6
O_h^7-Fd3m	5	—	3

§2.2　密堆积理论和元素的晶体结构[1~6]

2.2.1　圆球密堆积在晶体结构中的意义

在许多情况下可以把组成物质的原子或分子视为刚性圆球，其晶体结构可以按球体的密堆积进行讨论. 这种设想对于金属晶体、分子晶体和离子晶体都十分符合. 因为为了使势能降低，晶体稳定性提高都趋向于密堆积和高配位数.

除元素周期表右上角少数元素为非金属元素外，其余大部分(约占80%左右)元素是金属元素，金属元素的原子之间主要靠金属键相结合，金属键的特点是没有方向性和饱和性，既没有空间分布的限制，也没有数目的限制. 由于金属键的这种特性，金属元素晶体结构主要取决于几何因素，且可把金属原子看成是等径圆球在空间作最紧密的排列.

对于惰性气体或近似球形的简单分子，分子可以自由旋转，并以范德瓦尔斯力相互吸引而形成晶体. 为了形成稳定的晶体结构，分子间应尽可能多的相互接触，这类晶体常常也具有密堆积的结构.

对于离子晶体,密堆积的原理在许多情况下也是正确的. 大半径的阴离子按密堆积的规律排列,小半径的阳离子填充在阴离子密排的空隙间(大部分情况只填充部分空隙)中. 由阴离子的半径决定晶体的点阵常数. 典型的离子晶体,如 AX 型、AX_2 型、A_2X 型、A_2X_3 型、…,都可以按阴离子密堆积的排列来理解它们的晶体结构.

2.2.2　等径圆球六角和立方密堆积

等径圆球在空间的密堆积可以有无限多的排列方式,但是对于元素的晶体结构,其中两种排列方式是最有意义的.

如果将一组等径的圆球在二维平面上作最紧密的排列,其堆积结果如图 2.6(a)所示. 圆球的中心位于等边三角形网的一系列 *A* 点上,而每一个圆球与周围形成正六角形的 6 个圆球相接触,在圆球层的上部表面,在 3 个圆球之间形成一系列凹"坑","坑"有 *B* 和 *C* 两种. 为了看得清楚起见,把相互接触的圆球画得小些,*B* 与 *C*"坑"的相对位置见图 2.6(b). 若把图形翻转过来,*B* 与 *C*"坑"并无本质的区别,同时对于单独的 *B* 点阵,或者单独的 *C* 点阵除了平移之外与单独的 *A* 点阵是一样的.

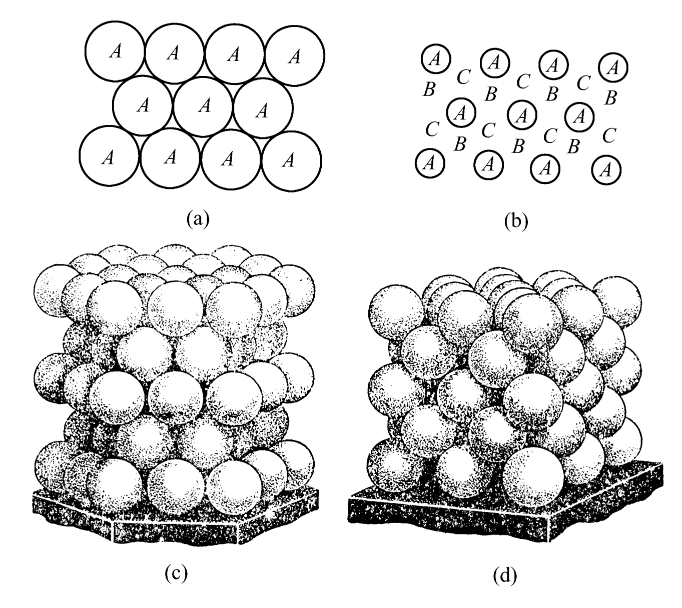


图 2.6　圆球的密堆积结构

(a) 单一的密堆积层;(b) 单一的密堆积层,并示出放置第二密堆积层的两种不同的"坑";(c) 六角密堆积…*ABABAB*…立体图;(d) 立方密堆积…*ABCABC*…立体图

为使第二密堆层尽可能紧密地叠落在第一层上,第二层球可放置在上述二

种"坑"的任一种上,如叠落在 B 位置或叠落在 C 位置,显然在无限扩展的结构中,对于单一的第一层,这两种排列是没有区别的,它们可以通过平移而重合.现在第二层中的每一个球和9个近邻接触,6个在同一层中,3个在下一层,同时该层的上部表面与第一层一样出现 A 和 C 两种"坑"(假设在第二层圆球排列在 B 位置),这时 A 和 C 两种"坑"对于两层集合体来说,它们是有区别的:A 坑位于第一层圆球的上方,而 C 坑的下面没有圆球,所以当叠落第三层时就有两种根本不同的方法.

若第三层的圆球放在"A"坑上,即第三层与第一层等同,如果以后所叠落的其他层都按这样顺序排列,形成…$ABABAB$…无限地延续. 这种排列的单胞立体图见图2.6(c),它具有六角对称性,所以称为六角密堆积(hcp),轴比 $c/a=1.633$,空间占有率为74.05%,即晶体结构中有稍多于1/4的空隙. 每个球的周围有12个等同距离的近邻,其中6个在同一层中,上下两层各3个,配位数12.

假如第三层圆球叠在"C"坑上,形成 ABC 排列,如果随后各层均按这一顺序叠落,形成…$ABCABCABC$…无限地继续. 这样的排列实际是圆球位于立方晶胞顶点和面心上. 因此这种排列称为立方密堆积(ccp),见图2.6(d). 立方晶胞的体对角线垂直于圆球排列成的密堆积层,与六角密堆积有相同的配位数(12)和堆积系数(74.05%).

但是六角密堆积和立方密堆积两种方式实际上有着重要的区别. 对于六角密堆积只有一个方向垂直于圆球排列成的密堆积层,而在立方密堆积的结构中在四个方向上有这种密堆积层,这些密堆积层垂直于立方体的四根体对角线. 这种区别导致它们之间物理性质的差异,例如,这两种结构具有不同的机械性能.

2.2.3　圆球密堆积排列的空隙类型

在密堆积结构中圆球之间的空隙有两种类型,其中一种周围有4个圆球,配位数为4,4个圆球中心位于四面体的顶点,称四面体空隙. 另一种空隙周围有6个圆球,配位数为6,6个圆球的中心是八面体的顶点,称为八面体空隙.

如果密堆积的圆球半径为 R,可以证明,当密堆积圆球相互接触时,对四面体空隙和八面体空隙的小圆球半径应分别为 $0.225R$ 和 $0.415R$. 圆球密堆积层间的四面体空隙和八面体空隙见图2.7. 如有 n 个圆球的密堆积,则有 n 个八面体空隙和 $2n$ 个四面体空隙. 这种密堆积圆球数与两种空隙数的关系,无论对于立方密堆积方式,或是对于六角密堆积方式都是相同的,它们之间所不同的不是空隙的数目和大小,而是它们的相对位置,图2.8(a)示出立方密堆积的一个圆球与它周围的在6个八面体空隙位置和8个四面体空隙位置的小球. 而图2.8(b)所示的则是六角密堆积的情况.

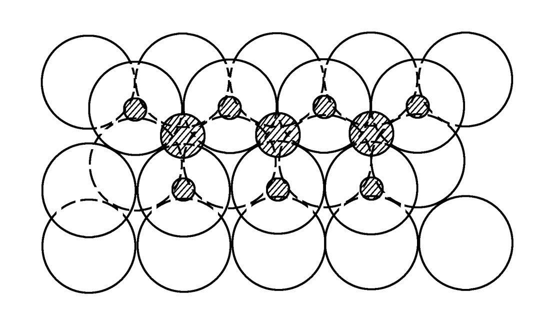
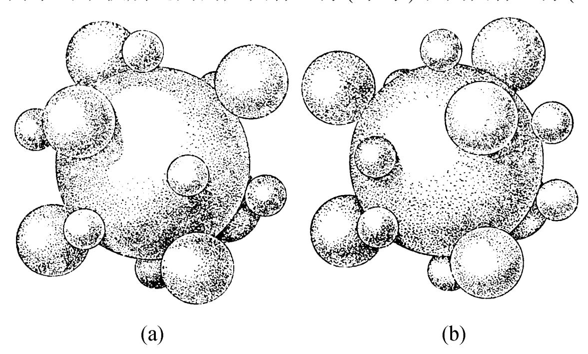


图 2.7　两个密堆积层之间的八面体空隙(中球)和四面体空隙(小球)



(a)　　(b)

图 2.8　八面体空隙(中圆球)和四面体空隙(小圆球)相对于密堆积球(大圆球)的位置

(a) 立方密堆积; (b) 六角密堆积

2.2.4　多层密堆积的表示方法

圆球密堆积可能的排列方式从理论上来讲是可以有无穷多的,六角密堆积的第三层重复了第一层,所以可以看成是两层密堆积. 立方密堆积的第四层重复第一层,可以看成是三层密堆积. 四层密堆积的排列可以是前三层按立方密堆积律排列,第四层重复第二层(或是说第二、三、四层按六角密堆积律排列). 四层密堆积首先被发现的是黄玉结构,所以有时也称黄玉密堆积. 五层密堆积是头三层按立方密堆积律排列,后两层按六角密堆积律排列. 而对于六层密堆积则可能有两种排列方式,七层结构有 3 种密堆积方式,八层结构则有 6 种密堆积方式,九层结构有 7 种密堆积方式,十层结构有 16 种密堆积方式,十一层结构有 21 种密堆积方式,十二层结构有 43 种密堆积方式. 图 2.9 是几种不同层数的密堆积. 但所有堆积方式的空间占有率都是相同的.

密堆积排列的表示方法有两种:一种是每一密堆积层用一个字母来表示,前已述及密堆积层的相对位置共有 3 种,因此用 A,B,C 3 个字母表示每一相应的堆积层. 对于多层结构,相重复的堆积层用同一字母表示. 两层结构用一系列…AB-$ABAB$…表示,三层结构用…$ABCABC$…表示,四层结构用…$ABCBABCB$…表示,五

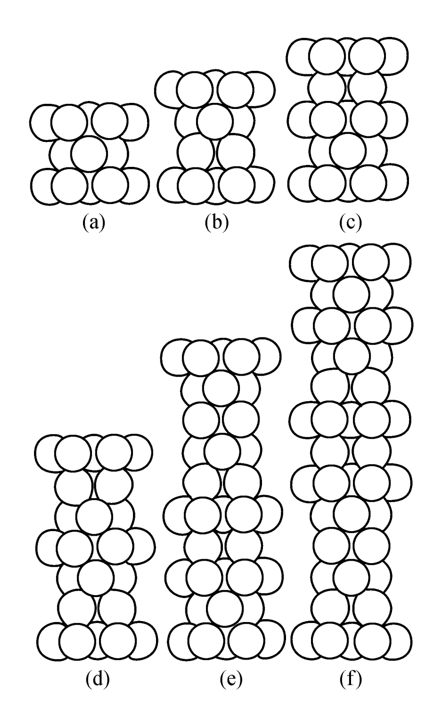


图 2.9　几种不同的密堆积方式

(a) 二层；(b) 三层；(c) 四层；(d) 六层；(e) 九层；(f) 十二层

层结构用…*ABCABABCAB*…表示,等等. 表示密堆积层可以从任何字母(即任何一层)开始,重要的是要遵守字母的顺序. 例如四层密堆积,不仅可以用上述的…*ABCBABCB*…表示,也可以用…*ABACABAC*…表示,这两种写法完全是相同的,在第一种写法中 *A* 层相当于第二种写法的 *C* 层,*B* 层相当于 *A* 层,*C* 层相当于 *B* 层. 层的顺序保持一样的,两种写法可以相互变换,如

$$\begin{array}{l|llll|lll} \cdots A & B & C & B & A & B & C & B\cdots \\ \cdots & A & B & A & C & A & B & A\ C\cdots \end{array}$$

两条垂线之间的距离为沿主轴的层数,即表示密堆积层数的平移量. 第一条垂线可以画在任何字母上或任两个字母之间,但在这种情况下如四层密堆积,第二条线必须画在离第一条线 4 个字母处.

第二种方法是按堆积层的堆积律来表示的. 等径圆球堆积律有两种——立方堆积律(c)和六角堆积律(h),任何一个堆积层如果处于相互重复的两层之间,即第一种表示法中两个相同的字母之间,则属于六角堆积律,用“h”表示. 如果两层不重复,即位于不同字母之间,则属于立方堆积律,用“c”表示. 所以整个密堆积结构可以很方便地用相应的字母 h 和 c 来表示.

下面将前六层的密堆积,用这两种方法表示加以比较:

$n=2$，$\cdots ABABAB\cdots$
　　　　$\cdots hhhhhh\cdots$

$n=3$，$\cdots ABCABC\cdots$
　　　　$\cdots cccccc\cdots$

$n=4$，$\cdots ABCBABCB\cdots$
　　　　$\cdots hchchchc\cdots$

$n=5$，$\cdots ABCABABCAB\cdots$
　　　　$\cdots hccchhccch\cdots$

$n=6$，（1）　$\cdots ABCACBABCACB\cdots$
　　　　　　$\cdots hcchcchcchcc\cdots$

　　　（2）　$\cdots ABABACABABAC\cdots$
　　　　　　$\cdots chhhchchhhch\cdots$

从所举的例子可以看出，用 h，c 表示法的缺点在于它不能从堆积式子中直接看出堆积层的顺序，但是这一方法的优点在于它可以比较容易地发现垂直于主轴的附加对称面以及对称中心等对称元素. 如果 h 把堆积式分为两个对称部分，则通过 h 所表示的密堆积层的球中心，并垂直于主轴存在一对称面. 如果 c 将堆积式分为两个对称部分，则在这个层的球心有对称中心的存在. 如果 hh 或 cc 将堆积式分为两个镜面相等部分，则对称中心还存在于 hh 或 cc 层之间. 现以一种九层的密堆积结构和一种十二层的密堆积结构作为例子加以说明，以 × 表示对称中心，以单垂线表示层数，以双垂线表示对称面.

```
B | A B A B C A B A B | A     B | A B C A B C A C B A C B | A
h   h h h c c c h h h   h     c   h c c c c c h c c c c c   h
  ×         ×         ×           ‖         ×   ‖         ×         ‖
```

由此可见，这两种多层圆球密堆积表示法各有优点，在实际的工作中通常结合应用.

2.2.5　圆球密堆积排列的点群和空间群

对于一个等径圆球密堆积层，通过每一球心垂直于堆积层有一个六次轴和 6 个对称面. 通过每一球间空隙的中心（“坑”）有一个三次轴和 3 个对称面. 当堆积第二层、第三层、…，以后，新层叠落在下一层的“坑”上，显然在孤立单层的六次轴就转变为三次轴，同时消失了 3 个对称面，通过第一层“坑”的三次轴和 3 个对称面不发生任何变化，因此对于多层结构就有三系列的三次轴（通过球心和两种类型的“坑”中心）和通过三次轴的对称面. 每个对称面对于所有的 3 种轴是共同的. 有时对称轴转变为六次旋转反映轴，六次反演轴，或六次螺旋轴. 但在任何情况下它们都必须包括三次旋转轴和通过它的 3 个对称面.

除了垂直于密堆积面的对称元素外，实际上不同的密堆积将会有其他对称元

素. 按立方堆积律和六角堆积律排列的对称性是不同的,六角堆积律只有 1 个三次轴,立方堆积律有 4 个三次轴. 在多层密堆积的结构中,只要混杂一个六角堆积律排列,则这个多层密堆积结构就属于六角晶系,这里所说的六角晶系是包括三角晶系的.

因此,对于一种类型等径圆球密堆积的结构,只有一种立方晶系,其空间群为 $Fm3m$. 对于六角晶系,由于包含有一个三次轴和通过它的 3 个对称面,这样属于六角晶系(包括三角晶系)中的 12 种点群,只有 5 种满足这些条件:$3m$, $\bar{3}m$, $\bar{6}m2$, $6mm$, $6/mmm$.

六角晶系多层密堆积结构的空间群,只能属于这 5 种点群的空间群见表 2.3.

表 2.3　等原子半径圆球多层密堆积属六角晶系(包括三角晶系)的空间群

点　群	空间群
$C_{3v}-3m$	$\underline{P3m1}$, $P3c1$, $P31m$, $P31c$, $\underline{R3m}$, $R3c$;
$D_{3d}-\bar{3}m$	$\underline{P\bar{3}m1}$, $P\bar{3}c1$, $P\bar{3}1m$, $P\bar{3}1c$, $\underline{R\bar{3}m}$, $R\bar{3}c$;
$D_{3h}-\bar{6}m2$	$\underline{P\bar{6}m2}$, $P\bar{6}c2$, $P\bar{6}2m$, $P\bar{6}2c$;
$C_{6v}-6mm$	$P6mm$, $P6cc$, $\underline{P6_3mc}$, $P6_3cm$;
$D_{6h}-6/mmm$	$P6/mmm$, $P6/mcc$, $P6_3/mcm$, $\underline{P6_3/mmc}$.

上列六角晶系 24 种空间群中只有下打——线的 7 种空间群,通过三次轴存在对称面. 其余 17 种空间群都不满足密堆积排列对称条件的要求,因为它们有的存在的不是对称面,而是滑移面;有的对称面没有通过全部的三次轴;有的存在是六次旋转轴,而不是六次旋转反映轴,六次反演轴或六次螺旋轴,也不是三次轴. 因此对于多层密堆积结构属于六角晶系的只有下打波纹线的 7 种空间群是可能的.

到八层密堆积排列才遇到 4 种空间群:$D_{3d}^{3}-P\bar{3}m1$, $D_{6h}^{4}-P6_3/mmc$, $D_{3h}^{1}-P\bar{6}m2$, O_h^5-Fm3m. 九层密堆积才首次遇到 $D_{3d}^{5}-R\bar{3}m$ 与 $C_{3v}^{1}-P3m1$ 两种空间群. 空间群 $C_{6v}^{4}-P6_3mc$ 在十二层密堆积首次遇到,而空间群 $C_{3v}^{5}-R3m$ 仅在二十一层密堆积才首次遇到.

上面所讨论的是一种等径圆球进行密堆积时,所可能具有的八种空间群,如果晶体由两种不同的元素所组成,如 AB 型离子化合物,则两种直径不同的等径圆球进行密堆积时,情况就要复杂得多;可能的空间群将会随着堆积层数的增加而增加.

等径圆球密堆积层间的距离为 $\frac{\sqrt{6}}{3}D$(D 为圆球直径),立方晶胞体对角线的平移距离对于简单立方、体心立方和面心立方分别为 $\sqrt{3}a$、$\sqrt{3}a/2$ 和 $\sqrt{3}a$(a 为立方晶

胞的点阵常数),沿立方晶胞面对角线平移距离分别为$\sqrt{2}a$、$\sqrt{2}a$和$\sqrt{2}a/2$. 因此体对角线的平移距离与面对角线平移距离之比值p对于简单立方、体心立方和面心立方分别为$\sqrt{6}/2$、$\sqrt{6}/4$和$\sqrt{6}$. 对于同一类型的圆球密堆积的情况,三层密堆积距离为

$$3 \times \sqrt{6}D/3 = \sqrt{6}D$$

如果层内两近邻之间的平移距离为D,则上述三种比值p只有面心立方符合,因此,同一类型的等径圆球只能堆积出一种空间群为$Fm3m$的面心立方晶格. 但是如果两种类型的等径圆球密堆积,在层内使平移距离为$2D$,当三层密堆积时,则比值p为$\sqrt{6}/2$,它满足简单立方晶格关系,所以,在这种情况下导致新的空间群的产生,如果仅层内平移距离为$4D$,则比值p为$\sqrt{6}/4$,可以得到体心立方的空间群. 如此类推,用不等径圆球立方密堆积时,其堆积方式可以无限多,它们可以保持立方对称性,但不一定是面心晶格.

同理,不等径圆球非立方密堆积排列,则有可能堆积成其他(除上述7种外)属于六角晶系的空间群,还有可以堆积成四方、正交、单斜,以及三斜等对称性的空间群.

2.2.6　元素的晶体结构

由于X射线衍射技术与元素分离提纯技术的发展,几乎全部元素的晶体结构均被测定,但是其中有些元素的结构是在低温和高压条件下测得的. 表2.4所列出的是常温、常压(除括号中注明的温度外)下元素的晶体结构、点阵常数、原子量、密度和熔点. 表2.5所列出的是按元素的晶体结构排列的元素周期表. 从晶体结构观点,氢(H)的成键数目K为1,形成双原子分子,每个原子只有一个近邻,分子内原子间的距离远小于分子间原子的距离,与元素周期表右边ⅦA族——卤素元素相似,符合$K=8-N$的规律. 因此从晶体结构的观点,H应与卤素元素同属于ⅦA族. H与He的排列法与其他基于某些物理或化学方法排列所得的结果略有不同. 基于元素的原子光谱,H和He的光谱分别类似于碱金属和碱土金属元素,它们被分别列入ⅠA和ⅡA. 但H的其他物理性质却与ⅠA族的碱金属,He与ⅡA族的碱土金属存在着明显的差异. 依据通常的化学方法来排列的话,则除了与该元素的性质有关外,还与该元素相互作用的其他元素的性质,以及外界条件有关. 因此化学方法所反映的也不完全是该元素的本征特点,如果根据晶体结构,则克服了物理和化学方法的缺点. 因为在元素晶体结构中,某一元素的原子只与同一种元素的原子在晶格中相互作用,是一种静态的方法,它们反映的是元素的本征特性,因而是更为合理的依据. 表2.5和表2.11对于元素H,根据H的化学性质也同时列在ⅠA族位置上.

表 2.4　常温(除注明温度外)常压下元素的晶体结构、点阵常数、原子量、密度和熔点

Z	元素	晶体结构	点阵常数 a/Å	b/Å	c/Å	原子量	密度/g·cm^{-3}	熔点/℃
1	H	A3(5K)	3.771		6.152	1.008	0.0000899	−259.2
2	He	A1(0K)	4.240			4.002	0.0001785	−272.2
3	Li	A2	3.5092			6.941	0.533	180.5
4	Be	A3	2.2856		3.5832	9.012	1.85	1287
5	B	$R-12$, $R\bar{3}m$	5.057		α = 58°5′	10.811	2.34	2300
6	C	金刚石 A4 石墨 A9	3.5670 2.4612		6.7078	12.011	3.51 2.27	4000(6.3MPa) ~3850(升华)
7	N	$Pa3$(20K)	5.661			14.007	0.001165	−210.0
8	O	A7(27K)	4.210		α = 46°16′	15.999	0.001432	−218.4
9	F	P(50K)	6.67			18.998	0.001696	−219.6
10	Ne	A1(4K)	4.4636			20.180	0.0009002	−248.7
11	Na	A2	4.2906			22.990	0.9712	97.83
12	Mg	A3	3.2094		5.2105	24.305	1.74	649
13	Al	A1	4.0496			26.982	2.70	660.4
14	Si	A4	5.4305			28.086	2.33	1410
15	P	$I\bar{4}3m$	18.8			30.974	1.82	44.1
16	S	ort.	10.414	10.845	24.369	32.066	2.08	115.2
17	Cl	ort.(113K)	6.24	4.48	8.26	35.452	0.003214	−101.0
18	Ar	A1(4K)	5.3108			39.948	0.001784	−189.2
19	K	A2	5.320			39.098	0.862	63.25
20	Ca	A1	5.582			40.078	1.54	839
21	Sc	A3	3.3080		5.267	44.956	2.99	1539
22	Ti	A3	2.9506		4.6788	47.88	4.51	1670
23	V	A2	3.0282			50.942	5.96	1890
24	Cr	A2	2.8846			51.996	7.14	1857
25	Mn	A12	8.9139			54.938	7.20	1244
26	Fe	A2	2.8664			55.847	7.86	1536
27	Co	A3	2.506		4.069	58.933	8.8	1495
28	Ni	A1	3.5236			58.69	8.90	1455
29	Cu	A1	3.6147			63.546	8.93	1083.4
30	Zn	A3	2.6649		4.9468	65.39	7.14	419.5
31	Ga	ort.	4.5258	4.5198	7.6602	69.723	5.91	29.8
32	Ge	A4	5.6576			72.61	5.35	937.4
33	As	A7	4.131		α = 54°10′	74.922	5.73	613 升华
34	Se	A8	3.014		α = 92°48′	78.96	4.81	217
35	Br	ort.(123K)	4.48	6.67	8.72	79.904	3.12	−7.25
36	Kr	A1(4K)	5.644			83.80	0.003736	−156.6
37	Rb	A2(77K)	5.610			85.468	1.53	38.89
38	Sr	A1	6.0849			87.62	2.60	770
39	Y	A3	3.6474		5.7306	88.906	4.47	1522
40	Zr	A3	3.2312		5.1477	91.224	6.49	1852

续表

Z	元素	晶体结构	点阵常数			原子量	密度/g·cm^{-3}	熔点/℃
			a/Å	b/Å	c/Å			
41	Nb	A2	3.3007			92.906	8.57	2468
42	Mo	A2	3.1468			95.94	10.22	2610
43	Tc	A3	2.743		4.400	98.906	11.49	2172
44	Ru	A3	2.7057		4.2816	101.07	12.30	2310
45	Rh	A1	3.8044			102.906	12.44	1966
46	Pd	A1	3.8907			106.42	12.02	1554
47	Ag	A1	4.0857			107.868	10.49	961.9
48	Cd	A3	2.9788		5.6167	112.411	8.64	320.9
49	In	A6	3.2512		4.9467	114.82	7.29	156.6
50	Sn	白锡 A5 灰锡 A4	5.8315 6.4892		3.1814	118.710	7.29 5.75	231.9
51	Sb	A7	4.506		α = 57°6′	121.75	6.68	631
52	Te	A8	4.4566		5.9268	127.60	6.25	452
53	I	ort.	4.79	7.25	9.78	126.904	4.93	113.5
54	Xe	A1(4K)	6.131			131.29	0.005887	-111.9
55	Cs	A2	6.14			132.905	1.88	28.7
56	Ba	A2	5.019			137.327	3.51	729
57	La	AH	3.770		12.131	138.906	6.17	921
58	Ce	A1	5.1604			140.115	6.66	799
59	Pr	AH	3.6702		11.828	140.908	6.77	931
60	Nd	AH	3.6582		11.802	144.24	7.00	1024
61	Pm					(147)	7.22	1168
62	Sm	AR	8.996		α = 23°13′	150.36	7.52	1077
63	Eu	A2	4.578			151.965	5.24	822
64	Gd	A3	3.6315		5.777	157.25	7.90	1313
65	Tb	A3	3.5990		5.696	158.925	8.23	1360
66	Dy	A3	3.5923		5.6545	162.50	8.55	1412
67	Ho	A3	3.5761		5.6174	164.930	8.80	1474
68	Er	A3	3.5590		5.592	167.26	9.01	1529
69	Tm	A3	3.5372		5.5619	168.934	9.33	1545
70	Yb	A1	5.481			173.04	6.97	819
71	Lu	A3	3.5050		5.5486	174.967	9.84	1663
72	Hf	A3	3.1946		5.0511	178.49	13.31	2227
73	Ta	A2	3.3026			180.948	16.67	2996
74	W	A2	3.1650			183.85	19.35	3410
75	Re	A3	2.760		4.458	186.207	21.53	3180
76	Os	A3	2.7353		4.3191	190.2	22.48	2700
77	Ir	A1	3.8389			192.22	22.42	2410
78	Pt	A1	3.9239			195.08	21.45	1772
79	Au	A1	4.0788			196.967	18.88	1064.4

续表

Z	元素	晶体结构	点阵常数 a/Å	b/Å	c/Å	原子量	密度/g· cm^{-3}	熔点/℃
80	Hg	A10(227K)	3.005		α = 70°31′	200.59	13.59	−38.86
81	Tl	A3	3.4566		5.5248	204.383	11.85	304
82	Pb	A1	4.9502			207.19	11.34	327.5
83	Bi	A7	4.546		11.862	208.980	9.80	271.4
84	Po	P	3.345			(210)	9.31	254
85	At					(210)	−	302
86	Rn					(222)	0.00973	−71
87	Fr					(223)	2.48	27.0
88	Ra					226.026	5	700
89	Ac	A1	5.311			(227)	10.07	1050
90	Th	A3	5.0843		5.8713	232.038	11.72	1755
91	Pa	bct	3.925		3.238	231.036	15.37	−
92	U	A20	2.8536	5.8699	4.9555	238.028	19.05	1132
93	Np	*Pnma*	4.723	4.887	6.663	237.048	20.45	637
94	Pu	$P2_1/m$	6.1835	4.8244 β = 101°49′	10.973	(242)	19.81	640
95	Am	AH	3.642		11.76	(243)	11.87	995
96	Cm	α相 β相				(247)	13.51 19.26	1340
97	Bk					(247)		986
98	Cf					(252)		
99	Es					(254)		
100	Fm					(257)		

注：A1—$Fm3m$，A2—$Im3m$，A3—hcp $P6_3/mmc$，A4—金刚石型 $Fd3m$，A5—$I\,4_1/amd$，A6—$I\,4/mmm$，A7—As 型 $R\bar{3}m$，A8—Se 型 $P3_121$，A9—石墨型 $P6_3/mmc$，A10—Hg 型 $R\bar{3}m$，A11—Ga 型 $Cmca$，A12—α-Mn 型 $I\bar{4}3m$，A20—α-U 型 $Pmcm$，AH—*ABAC* 堆积 $P6_3/mmc$，AR—*ABABCBCAC* 堆积，P—$Pm3m$，ort—正交晶系，bct—体心四方.

在表2.5中，有的元素列有两个以上结构类型符号，表示这些元素在不同外界条件下存在多型性转变，写在上面的表示高温相，顺序下降，写在最下面的表示该元素的最低温度下的结构. 从表2.5可见，元素的晶体结构大体上可分为六大类：面心立方结构(*A*1 型)，六角密堆积结构(*A*3 型)，体心立方结构(*A*2 型)，成键数 $K = 8 - N$ 的结构，分子结构和其他复杂的晶体结构. 在元素周期表ⅣA 族左边70%的元素，绝大部分具有 *A*1 型、*A*3 型和 *A*2 型结构. 可见，圆球的密堆积概念在元素的晶体结构中起着重要的作用，ⅣA 族及其右边的元素，则以符合 $K = 8 - N$ 规律的分子结构以及其他复杂的晶体结构为主.

表 2.5　元素的晶体结构和原子半径(Å)

周期	ⅠA	ⅡA	Ⅲ B	Ⅳ B	Ⅴ B	Ⅵ B	Ⅶ B	Ⅷ B			Ⅰ B	Ⅱ B	ⅢA	Ⅳ A	Ⅴ A	ⅥA	ⅦA	Ⅷ A
1	1 H A3 0.46 A1																1 H A3 0.46 A1	2 He A3 1.44 A1
2	3 Li A2 1.52 A1 1.57 A3	4 Be 1.11 A3 1.13											5 B H 0.81 T 0.97 R	6 C A4 0.77 H	7 N H 0.71 P	8 O P 0.60 R 0.73 M	9 F 0.72 P M	10 Ne 1.58 A1
3	11 Na 1.86 A2 1.92 A3	12 Mg 1.60 A3 1.60											13 A1 1.43 A1 1.43	14 Si 1.17 A4 1.34	15 P A7 1.09 O M 1.3 P	16 S O 1.03 M R	17 Cl 1.00 O	18 Ar 1.88 A1
4	19 K 2.27 A2 2.34	20 Ca 1.97 A2 1.97 A1	21 Sc 1.63 A1 1.64 A3	22 Ti 1.45 A2 1.46 A3	23 V 1.31 A2 1.35	24 Cr 1.25 A2 1.28	25 Mn A2 1.12 A1 C 1.30 C	26 Fe A2 1.24 A1 1.27 A2	27 Co A1 1.25 A3 1.25	28 Ni 1.24 A1 1.24	29 Cu 1.28 A1 1.28	30 Zn 1.33 A3 1.39	31 Ga 1.23 O 1.39	32 Ge 1.23 A4 1.39	33 As 1.26 A7 1.48	34 Se A8 1.18 M 1.6 P	35 Br 1.14 O	36 Kr 1.98 A1

原子序 —— 3　Li —— 元素符号
晶体结构中最近邻距离的一半 —— 1.52　A2
配位为12时的原子半径 —— 1.57　A1 A3
A2、A1、A3：结构类型上面为高温相，依次下降

过渡族金属（Ⅲ B～Ⅱ B）

续表

5	37 Rb 2.47 A2 2.55	38 Sr 2.15 A2 A3 2.15 A1	39 Y 1.78 A2 A3 1.80	40 Zr 1.59 A2 A3 1.60	41 Nb 1.43 A2 1.47	42 Mo 1.36 A2 1.40	43 Tc 1.35 A3 1.36	44 Ru 1.33 A3 1.34	45 Rh 1.34 A1 1.34	46 Pd 1.37 A1 1.37	47 Ag 1.44 A1 1.44	48 Cd 1.49 A3 1.56	49 In 1.62 A6 1.66	50 Sn 1.40 A5 1.58 A4	51 Sb 1.45 A7 1.61	52 Te 1.43 A8 R 1.7	53 I 1.35 O 1.77	54 Xe 2.17 A1
6	55 Cs 2.66 A2 2.74	56 Ba 2.17 A2 2.24	57 La 1.87 A2 1.88 A1 H	72 Hf 1.56 A2 A3 1.58	73 Ta 1.43 A2 1.47	74 W 1.37 A2 1.41	75 Re 1.37 A3 1.37	76 Os 1.34 A3 1.35	77 Ir 1.35 A1 1.35	78 Pt 1.39 A1 1.39	79 Au 1.44 A1 1.44	80 Hg 1.50 R 1.60 T	81 T1 1.70 A2 1.71 A3	82 Pb 1.75 A1 1.75 A3	83 Bi 1.54 A7 1.82	84 Po 1.68 R P 1.79 A3	85 At	86 Rn
7	87 Fr	88 Ra 2.23 A2 2.30	89 Ac 1.88 A1 1.88	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
			镧系元素	58 Ce 1.83 A2 A1 H 1.83 A1	59 Pr 1.82 A2 H 1.82	60 Nd 1.82 A2 1.82 H	61 Pm 1.81 H 1.81	62 Sm 1.79 A2 H 1.80	63 Eu 1.98 A2 2.05	64 Gd 1.79 A2 1.80 A3	65 Tb 1.76 A3 1.78	66 Dy 1.75 A3 1.77	67 Ho 1.74 A3 1.76	68 Er 1.73 A3 1.75	69 Tm 1.76 A3 1.78	70 Yb 1.94 A2 1.94 A1	71 Lu 1.72 A3 1.74	
			锕系元素	90 Th 1.80 A2 A1 1.80	91 Pa 1.60 A5 1.61	92 U 1.38 A2 T 1.53 O	93 Np 1.31 A2 T 1.50 O	94 Pu 1.55 A2 A1 1.62 M	95 Am 1.73 A1 1.81 H	96 Cm 1.55 A1 1.62 H	97 Bk 1.70 A1 1.78 H	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr	

注: 结构类型符号说明: A1. 面心立方; A2. 体心立方; A3. 六角密堆积; A4. 金刚石型结构; A5. 体心四方; A6. 面心四方; A7. 菱形层状结构; A8. 三角晶系; H. 多层六角密堆积结构; R. 菱形结构; O. 正交晶系; P.简单立方; C. 复杂立方; T. 四方晶系; M. 单斜晶系. 原子半径下面带横线者为共价单键半径.

§2.3　元素的原子半径、离子半径和共价半径

2.3.1　元素的原子半径

当原子相互间成键并形成晶体时,原子间具有一定的距离. 大量晶体结构的研究结果表明,A 与 B 原子间距 d_{AB} 在不同晶体结构中的差异很小,一般情况不超过 0.05 ~0.1Å. A,B 原子间距相当于 A,B 原子在晶体中相互作用位能曲线的最低值. 原子的外层电子的空间分布不仅在弱键,甚至在强键的化合物中都很少变化. 因此,原子半径近似等于外层电子轨道半径 r_0, $r_{at} \simeq r_0$. 在一级近似的条件下,可以认为原子有确定的半径. 不同原子对的原子间距可认为是这两种原子半径的加和,即所谓晶体化学半径的加和性. 这意味着原子半径在密堆积的晶体结构中具有十分重要的意义.

原子半径定义为该元素在密堆积排列的结构中原子间距离的一半. 从对具有几种不同配位数结构的多型性金属元素的研究,以及对金属原子具有不同于纯元素配位状态的合金体系的研究中,可以发现原子半径随着配位数的降低,而产生微小、但有规律的减小.

实验结果表明,除个别元素如 Ce, Sn, Pu 等外,金属元素的同素异构的原子体积(单胞体积/单胞中原子数)的变化非常小,一般情况下小于 1%[9],所以可以假设元素的每个原子的体积是保持不变的. 当面心立方(fcc)⇌体心立方(bcc)时,设 a 与 r 分别为晶体的点阵常数和元素的原子半径, $a(\text{fcc}) = 4r/\sqrt{2}(\text{fcc})$, $a(\text{bcc}) = 4r/\sqrt{3}(\text{bcc})$,由于原子体积保持不变,则 $a^3(\text{fcc})/4 = a^3(\text{bcc})/2$,因此 $r(\text{fcc}) \simeq 1.029r(\text{bcc})$,即从 12 配位结构转变为 8 配位时,其原子半径约减小 3%,同一元素在其他合金中也观察到相同的结果.

如果将配位数为 12 的密堆积结构的原子半径令其为 1,则其他配位数的原子半径,根据多种金属原子不同配位实验测定所得的统计结果见表 2.6,从表 2.6 的结果看,原子半径随配位数有规律的变化. 因此,只有在已知配位状态的情况下,来比较不同元素的原子半径才有意义.

表 2.6　不同配位数的原子半径相对值

配位数	16	14	12	10	8	6	4
原子半径相对值	1.022	1.012	1	0.986	0.97	0.96	0.88

讨论ⅢA 族右边元素原子半径比较困难,因为有些元素的配位状况是不规则

的,具有几种不同的原子距离. 因此,在这种情况下,从研究合金所求得的原子半径值常常比从金属元素结构中求得的更符合实际情况,更有普遍意义. 同时,这样还能求得对应于纯金属元素不存在的配位状况的原子半径. 在表 2.5 中,元素的左边列有两个原子半径值. 其中上面一个相应于该元素结构中最近邻距离的一半,而下面一个则相应于配位数为 12 的原子半径(必要时作间接测定). 对于具有密堆积结构的元素,这两个数值是相同的. 但在其他情况中它们是有差别的,特别是对于有些 A 族元素,其差别常常是很大的,这可能是由于共价键的存在引起原子间距的缩短的缘故. 原子的共价半径将在 2.3.3 节叙述.

从表 2.5 可见,在同一族元素中,原子半径随原子序数的增加而增加,这是由于同族元素外层电子组态相同,电子层数增加,半径加大. 在同一周期中,碱金属的原子半径最大,随着元素原子序数的递增,由于增加核电荷,电子层数不变,原子半径随核外结构中价电子的增加而减小. 这种原子半径的减小趋势将逐渐减缓,在某一过渡族元素达最小值,而后稍有增加. 在ⅢA 族右边元素中,12 配位数的原子半径随原子序增加而增大. 但元素结构中最近邻距离,由于共价键成分的不同,其变化没有规则. 过渡族元素的原子半径从第四周期过渡到第五周期发生系统性增加,而这种增加在第五周期过渡到第六周期则不明显. 这两周期过渡族元素的原子半径十分相近,这是由于稀土元素"镧系收缩"效应所致. 镧系元素的原子半径,除 Eu 和 Yb 外,由 La 的 1.873Å 下降到 Lu 的 1.727Å.

2.3.2　元素的离子半径

与原子半径相似,对于离子化合物也可以建立一套离子半径体系. 但是阴、阳离子间距的测定值只能得到阴离子和阳离子半径之和. 假如利用一系列类质同形化合物,例如具有 NaCl 型的碱金属卤素化合物,A 为阳离子,X 为阴离子,则

$$d(A_{\mathrm{I}}X) = r_{+}(A_{\mathrm{I}}) + r_{-}(X)$$
$$d(A_{\mathrm{II}}X) = r_{+}(A_{\mathrm{II}}) + r_{-}(X) \tag{2.1}$$

从式(2.1)只能得到 A_{I}^{+} 和 A_{II}^{+} 阳离子半径的差值

$$r_{+}(A_{\mathrm{I}}) - r_{+}(A_{\mathrm{II}}) = d(A_{\mathrm{I}}X) - d(A_{\mathrm{II}}X) \tag{2.2}$$

同样,保持阳离子不变,用不同阴离子的类质同形化合物,也只能得到阴离子半径之差值

$$r_{-}(X_{\mathrm{I}}) - r_{-}(X_{\mathrm{II}}) = d(AX_{\mathrm{I}}) - d(AX_{\mathrm{II}}) \tag{2.3}$$

X 射线衍射方法可以十分精确地测定阴、阳离子间的平衡距离,但尚无法确定各个离子半径,所以必须知道一个离子半径,才可求得其他的离子半径. 有几种独立的方法可以用来估算某些离子的半径.

1. 点阵常数法　利用具有 NaCl 型结构的 MgO 和 MnO 晶体的点阵常数,它们

分别为4.20Å和4.48Å,可认为Mn^{2+}离子半径比Mg^{2+}大,而MgS和MnS点阵常数相近,分别为5.20Å和5.18Å,MgSe和MnSe的点阵常数相同,均为5.46Å,因而可以认为在MgS,MnS,MgSe和MnSe晶体中阴离子已相互接触,阳离子分布在阴离子的间隙之中,利用简单的几何关系,就可以根据相互接触的阴离子半径等于$a/2\sqrt{2}$(a为点阵常数),推算得S^{2-}和Se^{2-}的离子半径分别为1.835Å和1.930Å,从而求得了第一批离子半径数据.

2. 折射率法　根据离子的摩尔折射率正比于它的体积,划分离子的大小,求得F^-,O^{2-}等的离子半径分别为1.33Å和1.32Å. 随后,利用这些F^-,O^{2-}离子半径的数据,根据X射线衍射实验测得的离子晶体的离子间距,可得出80多种离子的半径.

3. 半经验法　鲍林(Pauling)用半经验的方法,采用NaF,KCl,RbBr和CsI作为标准,让阳离子半径r_+与阴离子半径r_-之比$r_+/r_- \simeq 0.75$,求得了另一套离子半径系统,其中F^-离子半径为1.36Å,O^{2-}离子半径为1.40Å.

目前人们所提供的各种离子半径数据表可能稍有差异,这主要是由于所选择的作为标准的O^{2-}和F^-离子半径不同所致. 读者在引用时要加以注意. 但是式(2.1),(2.2),(2.3)的离子半径加和性的关系式仍然是正确的. 对于简单的晶体结构,离子间距的数值用相应离子半径加和性计算时,其符合程度为1%~3%. 但在非对称配位体的复杂结构和大阴离子半径的晶体结构中,离子间距对加和性的偏差则较大,可达百分之几,例如AgBr晶体$r_{Ag^+}+r_{Br^-}=3.11$Å,但实测的离子间距$d(Ag-Br)=2.88$Å,其偏差达8%,这是由于大离子半径的阴离子,电子云比较"软",容易被极化所致.

阳、阴离子的间距随配位数而异,NH_4Cl具有NaCl(配位数为6∶6)和CsCl(配位数为8∶8)两种多型体,NH_4—Cl的间距分别为3.27Å和3.35Å,配位数从6增加到8,其离子间的距离增加2.4%. SrO属NaCl型结构,Sr与周围6个氧相配位,$SrZrO_3$具有钙钛矿型结构,Sr与周围12个氧相配位,在这两种不同化合物中,由于Sr对氧的配位数是不相同的,Sr—O的间距也不相同,分别为2.57Å和2.89Å,配位数从6增加到12,其离子间距增加12%. 大量实验结果表明,离子间距随配位数增加而增大,因此如同原子半径一样,离子半径也随配位数的增加而增大.

Shannon和Prewitt[10]考察和整理了1000多种氧化物、氟化物和其他离子化合物(其中有70多种同晶型氧化物),并假设当考虑配位数、电子自旋、共价性、推斥力,以及多面体畸变对离子半径影响的前提下,则离子间距为阳离子与阴离子半径之和. 离子半径与结构类型无关,无论阳离子或是阴离子的半径都随配位数而变

化. 当固定阴离子时,一系列同晶型结构离子化合物的单胞体积随着阳离子的体积增大而增大(但不一定呈线性关系). 用电子计算机分析计算了所有不同价态离子的有效半径和晶体学半径,见表 2.7. Shannon 等所建立的离子半径体系,不但考虑了配位数对阴、阳离子半径的影响,同时还考虑了电子自旋状况、配位多面体的几何结构等因素对离子半径的影响. 在表 2.7 配位数一栏的圆括号中,对某些特定的几何形状和离子的电子自旋情况加以说明. Sq 表示平面四方形配位,Py 表示锥形配位,HS 代表高自旋状态,LS 表示低自旋状态.

晶体学离子半径是在化学键现代理论和 X 射线衍射测得的电子云密度分布的基础上建立起来的. 在纯离子键的情况下,晶体中阳离子和阴离子的电子云可以分开. 作为测定离子半径的标准是根据电子密度的峰至峰连线上电子云密度最小值间的距离,这种离子半径称为晶体学离子半径 r_{CR}. 根据 X 射线衍射测得的碱金属卤素盐晶体电子云密度分布所求得的晶体学离子半径 r_{CR}:Li^+ 为 0.94Å,Na^+ 为 1.17Å,K^+ 为 1.49Å,Rb^+ 为 1.63Å,Cs^+ 为 1.86Å,F^- 为 1.16Å,Cl^- 为 1.64Å,Br^- 为 1.80Å,I^- 为 2.05Å. 取 NaCl 型结构,配位数为 6 时,O^{2-} 和 F^- 的离子半径分别为 1.26Å 和 1.19Å,推得所有不同价态的离子半径为晶体学离子半径体系.

有效离子半径则是根据鲍林提出的配位数为 6 的 O^{2-} 离子半径为 1.40Å,F^- 的离子半径为 1.33Å 作为依据,用戈德施米特(Goldschmidt)方法划分离子间距离为离子半径,在经过多次修正的基础上,建立了一套比较完整的离子半径数据,称为有效离子半径体系. 用有效离子半径之和所计算得的离子间的距离与实验结果符合得很好. 因此,有效离子半径在离子晶体研究工作中被广泛应用.

实际上,有效离子半径体系与晶体学离子半径体系的差别仅仅在于选取作为基准的离子 F^- 和 O^{2-} 离子半径相差 0.14Å. 因此,只要从晶体学离子半径体系中将所有阳离子的离子半径减去 0.14Å,阴离子的离子半径加上 0.14Å,即可得到有效离子半径体系的结果.

从表 2.7 可见,在一般情况下,阴离子的半径要比阳离子大,这是由于阴离子接受了电子所致. 阳离子中以 Fr^+ 离子半径最大为 1.8Å,而阴离子半径则在 1.3 ~2.2Å之间. 在周期表的同一族原子,形成相同价态的离子时,其离子半径随着原子序的增加而增大. 例如碱金属阳离子的离子半径从 Li^+ 的 0.76Å 增加到 Cs^+ 的 1.67Å,因为同一族原子的价电子层结构相同,原子序增加外层电子数随之增加. 在周期表的同一周期,核外电子数相同的阳离子中,随着原子序数的增加,核电荷和离子价数随之增加,核与外层电子的吸引力也随之增加,因而其离子半径

将随着离子正电荷数(即价态)的增加而减小. 表2.8列出的是核外电子数为18的第四周期阳离子半径的比较. 核外电子数相同的阴离子,随着负电价的增加,其离子半径仅略有增加,并随着电子数的增加,其差别愈来愈小,这是由于高价的阴离子和与它配位的阳离子吸引力增加,抵消了负电价增加引起离子半径的增加. 表2.9列出的是核外电子数分别为10,18,36和54四对阴离子半径的比较.

表2.7　有效离子半径 r_{EF} 和晶体学离子半径 r_{CR}

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Ac^{3+}	6	1.12	1.26	R
Ag^{+}	2	0.67	0.81	
	4	1.00	1.14	C
	4(Sq)	1.02	1.16	
	5	1.09	1.23	C
	6	1.15	1.29	C
	7	1.22	1.36	
	8	1.28	1.42	
Ag^{2+}	4(Sq)	0.79	0.93	
	6	0.94	1.08	
Ag^{3+}	4(Sq)	0.67	0.81	
	6	0.75	0.89	R
Al^{3+}	4	0.39	0.53	*
	5	0.48	0.62	
	6	0.535	0.675	R,*
Am^{2+}	7	1.21	1.35	
	8	1.26	1.40	
	9	1.31	1.45	
Am^{3+}	6	0.975	1.115	R
	8	1.09	1.23	
Am^{4+}	6	0.85	0.99	R
	8	0.95	1.09	
As^{3+}	6	0.58	0.72	A
As^{5+}	4	0.335	0.475	R,*
	6	0.46	0.60	C,*
At^{7+}	6	0.62	0.76	A
Au^{+}	6	1.37	1.51	A
Au^{3+}	4(Sq)	0.68	0.82	
	6	0.85	0.99	A

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Au^{5+}	6	0.57	0.71	
B^{3+}	3	0.01	0.15	*
	4	0.11	0.25	*
	6	0.27	0.41	C
Ba^{2+}	6	1.35	1.49	
	7	1.38	1.52	C
	8	1.42	1.56	
	9	1.47	1.61	
	10	1.52	1.66	
	11	1.57	1.71	
	12	1.61	1.75	C
Be^{2+}	3	0.16	0.30	
	4	0.27	0.41	*
	6	0.45	0.59	C
Bi^{3+}	5	0.96	1.10	C
	6	1.03	1.17	R, *
	8	1.17	1.31	R
Bi^{5+}	6	0.76	0.90	E
Bk^{3+}	6	0.96	1.10	R
Bk^{4+}	6	0.83	0.97	R
	8	0.93	1.07	R
Br^{-}	6	1.96	1.82	P
Br^{3+}	4(Sq)	0.59	0.73	
Br^{5+}	3(Py)	0.31	0.45	
Br^{7+}	4	0.25	0.39	
	6	0.39	0.53	A
C^{4+}	3	-0.08	0.06	
	4	0.15	0.29	P
	6	0.16	0.30	A
Ca^{2+}	6	1.00	1.14	
	7	1.06	1.20	*
	8	1.12	1.26	*
	9	1.18	1.32	
	10	1.23	1.37	C
	12	1.34	1.48	C

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Cd^{2+}	4	0.78	0.92	
	5	0.87	1.01	
	6	0.95	1.09	
	7	1.03	1.17	C
	8	1.10	1.24	C
	12	1.31	1.45	
Ce^{3+}	6	1.01	1.15	R
	7	1.07	1.21	E
	8	1.143	1.283	R
	9	1.196	1.336	R
	10	1.25	1.39	
	12	1.34	1.48	C
Ce^{4+}	6	0.87	1.01	R
	8	0.97	1.11	R
	10	1.07	1.21	
	12	1.14	1.28	
Cf^{3+}	6	0.95	1.09	R
Cf^{4+}	6	0.821	0.961	R
	8	0.92	1.06	
Cl^{-}	6	1.81	1.67	P
Cl^{5+}	3(Py)	0.12	0.26	
Cl^{7+}	4	0.08	0.22	*
	6	0.27	0.41	A
Cm^{3+}	6	0.97	1.11	R
Cm^{4+}	6	0.85	0.99	R
	8	0.95	1.09	R
Co^{2+}	4(HS)	0.58	0.72	
	5	0.67	0.81	C
	6(LS)	0.65	0.79	R
	6(HS)	0.745	0.885	R, *
	8	0.90	1.04	
Co^{3+}	6(LS)	0.545	0.685	R, *
	6(HS)	0.61	0.75	
Co^{4+}	4	0.40	0.54	
	6(HS)	0.53	0.67	R

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Cr^{2+}	6(LS)	0.73	0.87	E
	6(HS)	0.80	0.94	R
Cr^{3+}	6	0.615	0.755	R, *
Cr^{4+}	4	0.41	0.55	
	6	0.55	0.69	R
Cr^{5+}	4	0.345	0.485	R
	6	0.49	0.63	E,R
	8	0.57	0.71	
Cr^{6+}	4	0.26	0.40	
	6	0.44	0.58	C
Cs^{+}	6	1.67	1.81	
	8	1.74	1.88	
	9	1.78	1.92	
	10	1.81	1.95	
	11	1.85	1.99	
	12	1.88	2.02	
Cu^{+}	2	0.46	0.60	
	4	0.60	0.74	E
	6	0.77	0.91	E
Cu^{2+}	4	0.57	0.71	
	4(Sq)	0.57	0.71	*
	5	0.65	0.79	*
	6	0.73	0.87	
Cu^{3+}	6(LS)	0.54	0.68	
D^{+}	2	-0.10	0.04	
Dy^{2+}	6	1.07	1.21	
	7	1.13	1.27	
	8	1.19	1.33	
Dy^{3+}	6	0.912	1.052	R
	7	0.97	1.11	
	8	1.027	1.167	R
	9	1.083	1.223	R
Er^{3+}	6	0.890	1.030	R
	7	0.945	1.085	
	8	1.004	1.144	R

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Er^{3+}	9	1.062	1.202	R
Eu^{2+}	6	1.17	1.31	
	7	1.20	1.34	
	8	1.25	1.39	
	9	1.30	1.44	
	10	1.35	1.49	
Eu^{3+}	6	0.947	1.087	R
	7	1.01	1.15	
	8	1.066	1.206	R
	9	1.120	1.260	R
F^{-}	2	1.285	1.145	
	3	1.30	1.16	
	4	1.31	1.17	
	6	1.33	1.19	
F^{7+}	6	0.08	0.22	A
Fe^{2+}	4(HS)	0.63	0.77	
	4(Sq,HS)	0.64	0.78	
	6(LS)	0.61	0.75	E
	6(HS)	0.780	0.920	R,*
	8(HS)	0.92	1.06	C
Fe^{3+}	4(HS)	0.49	0.63	*
	5	0.58	0.72	
	6(LS)	0.55	0.69	R
	6(HS)	0.645	0.785	R,*
	8(HS)	0.78	0.92	
Fe^{4+}	6	0.585	0.725	R
Fe^{6+}	4	0.25	0.39	R
Fr^{+}	6	1.80	1.94	A
Ga^{3+}	4	0.47	0.61	*
	5	0.55	0.69	
	6	0.620	0.760	R,*
Gd^{3+}	6	0.938	1.078	R
	7	1.00	1.14	
	8	1.053	1.193	R
	9	1.107	1.247	R,C

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Ge^{2+}	6	0.73	0.87	A
Ge^{4+}	4	0.390	0.530	*
	6	0.530	0.670	R,*
H^{+}	1	-0.38	-0.24	
	2	-0.18	-0.04	
Hf^{4+}	4	0.58	0.72	R
	6	0.71	0.85	R
	7	0.76	0.90	
	8	0.83	0.97	
Hg^{+}	3	0.97	1.11	
	6	1.19	1.33	
Hg^{2+}	2	0.69	0.83	
	4	0.96	1.10	
	6	1.02	1.16	
	8	1.14	1.28	R
Ho^{3+}	6	0.901	1.041	R
	8	1.015	1.155	R
	9	1.072	1.212	R
	10	1.12	1.26	
I^{-}	6	2.20	2.06	A
I^{5+}	3(Py)	0.44	0.58	*
	6	0.95	1.09	
I^{7+}	4	0.42	0.56	
	6	0.53	0.67	
In^{3+}	4	0.62	0.76	
	6	0.800	0.94	R,*
	8	0.92	1.06	R,C
Ir^{3+}	6	0.68	1.82	E
Ir^{4+}	6	0.625	0.765	R
Ir^{5+}	6	0.57	0.71	E,M
K^{+}	4	1.37	1.51	
	6	1.38	1.52	
	7	1.46	1.60	
	8	1.51	1.65	
	9	1.55	1.69	

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
K^+	10	1.59	1.73	
	12	1.64	1.78	
La^{3+}	6	1.032	1.172	R
	7	1.10	1.24	
	8	1.160	1.300	R
	9	1.216	1.356	R
	10	1.27	1.41	
	12	1.36	1.50	C
Li^+	4	0.590	0.730	*
	6	0.76	0.90	*
	8	0.92	1.06	C
Lu^{3+}	6	0.861	1.001	R
	8	0.977	1.117	R
	9	1.032	1.172	R
Mg^{2+}	4	0.57	0.71	
	5	0.66	0.80	
	6	0.720	0.860	*
	8	0.89	1.03	C
Mn^{2+}	4(HS)	0.66	0.80	
	5(HS)	0.75	0.89	C
	6(LS)	0.67	0.81	E
	6(HS)	0.830	0.970	R,*
	7(HS)	0.90	1.04	C
	8	0.96	1.10	R
Mn^{3+}	5	0.58	0.72	
	6(LS)	0.58	0.72	R
	6(HS)	0.645	0.785	R,*
Mn^{4+}	4	0.39	0.53	R
	6	0.530	0.670	R,*
Mn^{5+}	4	0.33	0.47	R
Mn^{6+}	4	0.255	0.395	
Mn^{7+}	4	0.25	0.39	
	6	0.46	0.60	A
Mo^{3+}	6	0.69	0.83	E
Mo^{4+}	6	0.650	0.790	R,M

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Mo^{5+}	4	0.46	0.60	R
	6	0.61	0.75	R
Mo^{6+}	4	0.41	0.55	R,*
	5	0.50	0.64	
	6	0.59	0.73	R,*
	7	0.73	0.87	
N^{3-}	4	1.46	1.32	
N^{3+}	6	0.16	0.30	A
N^{5+}	3	-0.104	0.044	
	6	0.13	0.27	
Na^{+}	4	0.99	1.13	
	5	1.00	1.14	
	6	1.02	1.16	
	7	1.12	1.26	
	8	1.18	1.32	
	9	1.24	1.38	C
	12	1.39	1.53	
Nb^{3+}	6	0.72	0.86	
Nb^{4+}	6	0.68	0.82	R,E
	8	0.79	0.93	
Nb^{5+}	4	0.48	0.62	C
	6	0.64	0.78	
	7	0.69	0.83	C
	8	0.74	0.88	
Nd^{2+}	8	1.29	1.43	
	9	1.35	1.49	
Nd^{3+}	6	0.983	1.123	R
	8	1.109	1.249	R,*
	9	1.163	1.303	R
	12	1.27	1.41	E
Ni^{2+}	4	0.55	0.69	
	4(Sq)	0.49	0.63	
	5	0.63	0.77	E
	6	0.690	0.830	R,*
Ni^{3+}	6(LS)	0.56	0.70	R,*

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Ni^{3+}	6(HS)	0.60	0.74	E
Ni^{4+}	6(LS)	0.48	0.62	R
No^{2+}	6	1.1	1.24	E
Np^{2+}	6	1.10	1.24	
Np^{3+}	6	1.01	1.15	R
Np^{4+}	6	0.87	1.01	R
	8	0.98	1.12	R
Np^{5+}	6	0.75	0.89	
Np^{6+}	6	0.72	0.86	R
Np^{7+}	6	0.71	0.85	A
O^{2-}	2	1.35	1.21	
	3	1.36	1.22	
	4	1.38	1.24	
	6	1.40	1.26	
	8	1.42	1.28	
OH^-	2	1.32	1.18	
	3	1.34	1.20	
	4	1.35	1.21	E
	6	1.37	1.23	E
Os^{4+}	6	0.630	0.770	R,M
Os^{5+}	6	0.575	0.715	E
Os^{6+}	5	0.49	0.63	
	6	0.545	0.685	E
Os^{7+}	6	0.525	0.665	E
Os^{8+}	4	0.39	0.53	
P^{3+}	6	0.44	0.58	A
P^{5+}	4	0.17	0.31	*
	5	0.29	0.43	
	6	0.38	0.52	C
Pa^{3+}	6	1.04	1.18	E
Pa^{4+}	6	0.90	1.04	R
	8	1.01	1.15	
Pa^{5+}	6	0.78	0.92	
	8	0.91	1.05	
	9	0.95	1.09	

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Pb^{2+}	4(Py)	0.98	1.12	C
	6	1.19	1.33	
	7	1.23	1.37	C
	8	1.29	1.43	C
	9	1.35	1.49	C
	10	1.40	1.54	C
	11	1.45	1.59	C
	12	1.49	1.63	
Pb^{4+}	4	0.65	0.79	E
	5	0.73	0.87	E
	6	0.775	0.915	R
	8	0.94	1.08	R
Pd^{+}	2	0.59	0.73	
Pd^{2+}	4(Sq)	0.64	0.78	
	6	0.86	1.00	
Pd^{3+}	6	0.76	0.90	
Pd^{4+}	6	0.615	0.755	R
Pm^{3+}	6	0.97	1.11	R
	8	1.093	1.233	R
	9	1.144	1.284	R
Po^{4+}	6	0.94	1.08	R
	8	1.08	1.22	R
Po^{6+}	6	0.67	0.81	A
Pr^{3+}	6	0.99	1.13	R
	8	1.126	1.266	R
	9	1.179	1.319	R
Pr^{4+}	6	0.85	0.99	R
	8	0.96	1.10	R
Pt^{2+}	4(Sq)	0.60	0.74	
	6	0.80	0.94	A
Pt^{4+}	6	0.625	0.765	R
Pt^{5+}	6	0.57	0.71	E,R
Pu^{3+}	6	1.00	1.14	R
Pu^{4+}	6	0.86	1.00	R

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Pu^{4+}	8	0.96	1.10	
Pu^{5+}	6	0.74	0.88	E
Pu^{6+}	6	0.71	0.85	R
Ra^{2+}	8	1.48	1.62	R
	12	1.70	1.84	R
Rb^{+}	6	1.52	1.66	
	7	1.56	1.70	
	8	1.61	1.75	
	9	1.63	1.77	E
	10	1.66	1.80	
	11	1.69	1.83	
	12	1.72	1.86	
	14	1.83	1.97	
Re^{4+}	6	0.63	0.77	R,M
Re^{5+}	6	0.58	0.72	E
Re^{6+}	6	0.55	0.69	E
Re^{7+}	4	0.38	0.52	
	6	0.53	0.67	
Rh^{3+}	6	0.665	0.805	R
Rh^{4+}	6	0.60	0.74	R,M
Rh^{5+}	6	0.55	0.69	
Ru^{3+}	6	0.68	0.82	
Ru^{4+}	6	0.620	0.760	R,M
Ru^{5+}	6	0.565	0.705	E,R
Ru^{7+}	4	0.38	0.52	
Ru^{8+}	4	0.36	0.50	
S^{2-}	6	1.84	1.70	P
S^{4+}	6	0.37	0.51	A
S^{6+}	4	0.12	0.26	*
	6	0.29	0.43	C
Sb^{3+}	4(Py)	0.76	0.90	
	5	0.80	0.94	
	6	0.76	0.90	A
Sb^{5+}	6	0.60	0.76	*

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Sc^{3+}	6	0.745	0.885	R, *
	8	0.870	1.010	R, *
Se^{2-}	6	1.98	1.84	P
Se^{4+}	6	0.50	0.64	A
Se^{6+}	4	0.28	0.42	*
	6	0.42	0.56	C
Si^{4+}	4	0.26	0.40	*
	6	0.400	0.540	R, *
Sm^{2+}	7	1.22	1.36	
	8	1.27	1.41	
	9	1.32	1.46	
Sm^{3+}	6	0.958	1.098	R
	7	1.02	1.16	E
	8	1.079	1.219	R
	9	1.132	1.272	R
	12	1.24	1.38	C
Sn^{4+}	4	0.55	0.69	R
	5	0.62	0.76	C
	6	0.690	0.830	R, *
	7	0.75	0.89	
	8	0.81	0.95	C
Sr^{2+}	6	1.18	1.32	
	7	1.21	1.35	
	8	1.26	1.40	
	9	1.31	1.45	
	10	1.36	1.50	C
	12	1.44	1.58	C
Ta^{3+}	6	0.72	0.86	E
Ta^{4+}	6	0.68	0.82	E
Ta^{5+}	6	0.64	0.78	
	7	0.69	0.83	
	8	0.74	0.88	
Tb^{3+}	6	0.923	1.063	R
	7	0.98	1.12	E

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Tb^{3+}	8	1.040	1.180	R
	9	1.095	1.235	R
Tb^{4+}	6	0.76	0.90	R
	8	0.88	1.02	
Tc^{4+}	6	0.645	0.785	R,M
Tc^{5+}	6	0.60	0.74	E,M
Tc^{7+}	4	0.37	0.51	
	6	0.56	0.70	A
Te^{2-}	6	2.21	2.07	P
Te^{4+}	3	0.52	0.66	
	4	0.66	0.80	
	6	0.97	1.11	
Te^{6+}	4	0.43	0.57	C
	6	0.56	0.70	*
Th^{4+}	6	0.94	1.08	C
	8	1.05	1.19	R,C
	9	1.09	1.23	*
	10	1.13	1.27	E
	11	1.18	1.32	C
	12	1.21	1.35	C
Ti^{2+}	6	0.86	1.00	E
Ti^{3+}	6	0.670	0.810	R,*
Ti^{4+}	4	0.42	0.56	C
	5	0.51	0.65	C
	6	0.605	0.745	R,*
	8	0.74	0.88	C
Tl^{+}	6	1.50	1.64	R
	8	1.59	1.73	R
	12	1.70	1.84	R,E
Tl^{3+}	4	0.75	0.89	
	6	0.885	1.025	R
	8	0.98	1.12	C
Tm^{2+}	6	1.03	1.17	
	7	1.09	1.23	

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Tm^{3+}	6	0.880	1.020	R
	8	0.994	1.134	R
	9	1.052	1.192	R
U^{3+}	6	1.025	1.165	R
U^{4+}	6	0.89	1.03	
	7	0.95	1.09	E
	8	1.00	1.14	R, *
	9	1.05	1.19	
	12	1.17	1.31	E
U^{5+}	6	0.76	0.90	
	7	0.84	0.98	E
U^{6+}	2	0.45	0.59	
	4	0.52	0.66	
	6	0.73	0.87	*
	7	0.81	0.95	E
	8	0.86	1.00	
V^{2+}	6	0.79	0.93	
V^{3+}	6	0.640	0.780	R, *
V^{4+}	5	0.53	0.67	
	6	0.58	0.72	R, *
	8	0.72	0.86	E
V^{5+}	4	0.355	0.495	R, *
	5	0.46	0.60	*
	6	0.54	0.68	
W^{4+}	6	0.66	0.80	R, M
W^{5+}	6	0.62	0.76	R
W^{6+}	4	0.42	0.56	*
	5	0.51	0.61	
	6	0.60	0.74	*
Xe^{8+}	4	0.40	0.54	
	6	0.48	0.62	
Y^{3+}	6	0.900	1.040	R, *
	7	0.96	1.10	
	8	1.019	1.159	R, *

续表

离子	配位数	r_{EF}/Å	r_{CR}/Å	注
Y^{3+}	9	1.075	1.215	R
Yb^{2+}	6	1.02	1.16	
	7	1.08	1.22	E
	8	1.14	1.28	
Yb^{3+}	6	0.868	1.008	R, *
	7	0.925	1.065	E
	8	0.985	1.125	R
	9	1.042	1.182	R
Zn^{2+}	4	0.60	0.74	*
	5	0.68	0.82	*
	6	0.740	0.880	R, *
	8	0.90	1.04	C
Zr^{4+}	4	0.59	0.73	R
	5	0.66	0.80	C
	6	0.72	0.86	R, *
	7	0.78	0.92	*
	8	0.84	0.98	*
	9	0.89	1.03	

注：R. r^3 对体积 V 作图；C. 计算结果；M. 取自金属氧化物；E. 估计值；A. 取自阿伦斯（Ahrens）半径；P. 取自鲍林半径；*. 可靠的.

表 2.8　第四周期阳离子半径随原子序的变化

原子序	19	20	21	22	23	24	25
离子	K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}	Cr^{6+}	Mn^{7+}
离子有效半径/Å	1.38	1.00	0.75	0.61	0.54	0.44	0.46

表 2.9　相同核外电子数的阴离子半径比较

核外电子数	10		18		36		54	
阴离子	F^-	O^{2-}	Cl^-	S^{2-}	Br^-	Se^{2-}	I^-	Te^{2-}
有效离子半径/Å	1.33	1.40	1.81	1.84	1.96	1.98	2.20	2.21

在镧系元素中，三价离子半径随着原子序的增加而逐渐下降，即所谓“镧系收缩”现象. 从 La^{3+} 的离子半径 1.032Å，有规律地逐渐下降到 Lu^{3+} 的 0.861Å，如同元素的原子半径那样，由于“镧系收缩”效应使得镧系以后的元素，其离子半径也发生相应的减小，使得同族的第五周期与第六周期元素的离子半径几乎相等. 例

如 Zr^{4+} 和 Hf^{4+}，Nb^{5+} 和 Ta^{5+}，Mo^{6+} 和 W^{6+} 的离子半径差别不超过 0.01Å.

2.3.3　元素的共价半径[1]

共价键是由两个或几个原子通过共享自旋轨道相反的电子而结合成键，轨道上已配对的电子在共价结合中不起作用，具有饱和性和方向性. 因而用来计算共价化合物原子间距的共价半径与原子半径和离子半径不同. 不同共价键数和杂化轨道的共价半径[1]见表 2.10.

表 2.10　共价半径(数值单位为 Å)

(a) 正常半径

	H	C	N	O	F
单键	0.30	0.77	0.74	0.74	0.72
双键	—	0.67	0.62	0.62	—
三键	—	0.60	0.55	—	—
		Si	P	S	Cl
单键		1.17	1.10	1.04	0.99
双键		1.07	1.00	0.94	—
三键		1.00	0.93	—	—
		Ge	As	Se	Br
单键		1.22	1.21	1.17	1.14
双键		1.12	1.11	1.07	—
		Sn	Sb	Te	I
单键		1.40	1.41	1.37	1.33
双键		1.30	1.31	1.27	—

(b) 四面体半径(sp^3 杂化)

	Be	B	C	N	O	F
	1.06	0.88	0.77	0.70	0.66	0.64
	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	1.40	1.26	1.17	1.10	1.04	0.99
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
1.35	1.31	1.26	1.22	1.18	1.14	1.11
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
1.52	1.48	1.44	1.40	1.36	1.32	1.28
Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
1.50	1.48	1.47	1.46	1.46		

(c) 八面体半径(d^2sp^3 和 sp^3d^2 杂化)

Fe Ⅱ	Co Ⅱ	Ni Ⅱ	Ru Ⅱ			Os Ⅱ			
1.23	1.32	1.39	1.33			1.33			
	Co Ⅲ	Ni Ⅲ		Rh Ⅲ			Ir Ⅲ		
	1.22	1.30		1.32			1.32		
Fe Ⅳ		Ni Ⅳ			Pd Ⅳ			Pt Ⅳ	Au Ⅳ
1.20		1.21			1.31			1.31	1.40

续表

Ti　Ⅳ 1.36	Zr　Ⅳ 1.48	Sn　Ⅳ 1.45	Fe　Ⅳ 1.52	Pb　Ⅳ 1.50
(d) 正方形半径(dsp^2 杂化)				
Ni　Ⅱ 1.39	Pd　Ⅱ 1.31	Pt　Ⅱ 1.31	Au　Ⅲ 1.40	
(e) 线型半径(sp 杂化)				
Cu　Ⅰ 1.18		Ag　Ⅰ 1.39		Hg　Ⅱ 1.29

注:(c)、(d)、(e)中元素旁的罗马数字表示该元素的共价价态.

表2.10(a)列出原子的正常共价半径,这些半径适用于该原子形成的共价键数目与它在元素周期表中的位置相一致. 例如,在ⅦA 的 F 为一个键,ⅥA 的氧为二个键,ⅤA 的氮为 3 个键给出的不同值相应于单键、双键和三键的不同长度. 表2.10(b)列出四面体半径适用于发生 sp^3 杂化的情况,适用大量闪锌矿型和纤锌矿型结构的化合物. 对于ⅣA 元素,它与正常单键共价半径相同,对于其他元素,其半径稍略低于正常的单键半径. 表2.10(c)列出的八面体半径适用于 d^2sp^3 和 sp^3d^2 杂化化合物. 表2.10(d)列出的正方形半径,它适用于形成 dsp^2 杂化的化合物. 虽然过渡金属的正方形半径与它们的八面体半径相同,但它们的价态是不同的,例如 Pt,虽然八面体共价半径和正方形共价半径都是1.31Å,但 Pt 的 d^2sp^3 杂化价态是四价,而 dsp^2 杂化的价态则是二价的. 表2.10(e)列出的适用于为数有限的、生成两个沿着直线相向指向的 sp 杂化键的元素.

在实际工作中使用共价半径的概念时要受到一些限制,首先不能把一个原子的共价半径看成与离子半径或原子半径一样,解释成该原子就是那么大小的圆球. 共价半径仅适用于计算以共价键相结合的化合物的原子间的距离. 其次,共价半径取决于键数,三键比双键的共价半径短0.07Å,而双键又比单键的共价半径短0.10~0.12Å. 如果共价键涉及共振,则一个键不一定是整数值,它可以是分数键,例如苯,C—C 键的键数为1.5,键长为1.39Å,介于单键和双键的共价键长1.54Å 和1.34Å 之间,低于单键和双键内插的数值. 对于非整数键,一般可用内插法,但必须谨慎,一般情况下,非整数键长略小于内插法所得的数值. 第三,不仅要考虑不同键数的共价键之间的共振,由于许多以共价键为主的化合物具有相当大的离子性,因而还应该考虑共价键与离子键之间的共振. 在有些情况下,键长降低值可达0.1Å,甚至更多. 对离子键组分相当大的共价键化合物,表2.10所列的共价半径偏大.

§2.4　原子的电负性、电离能和电子亲合能

2.4.1　原子的电负性

原子的电负性(EN)概念是由鲍林(Pauling)提出的,用以量度原子对成键电子吸引能力的相对大小. 当两个原子形成化合物时,电子从电负性小的原子移向电负性大的原子,所以形成阴离子的原子电负性比形成阳离子的大. 表2.11列出的是原子电负性的数值,第一行数值取自参考文献[11],第二行数值取自参考文献[12],第三行数值取自参考文献[1].

从表2.11可见,金属元素的电负性较小,非金属元素电负性较大. 总的说来,在同一周期的元素由左到右,随原子序的增加,电负性加大. 而在同一族随周期数的增加而减小. 因此,电负性大的元素集中在元素周期表的右上角,F的电负性最大,为4.0. 周期表左下角的元素,电负性最小,如Cs,Fr只有0.8左右. 电负性为2时,它近似地标志金属和非金属的分界. 电负性相差 Δ_{EN} 较大的元素之间所形成的化合物,化学键的主要成分是离子键,如碱或碱土金属与卤族元素和氧族元素化合,通常形成离子化合物. 相互化合的元素的电负性差值 Δ_{EN} 可标志化合物所含的离子键成分和键能. 根据鲍林理论,当 $\Delta_{EN}\approx 3.0$ 时,化合物绝大部分(~90%)是离子键的结合. 当 $\Delta_{EN}<1$ 时,离子键成分小于20%. 离子键成分的键能约等于 $30\Delta_{EN}^2$ (cal/mol)①.

严格概念的原子电负性可以通过原子电离能 I 和电子亲合能 E 来测定. 电负性可用这一元素的第一电离能 I_1 和电子亲合能 E 的总和一半来表示

$$\mathrm{EN} = k\frac{I_1 + E}{2} \tag{2.4a}$$

参考文献[13]基于原子价层轨道能的加和平均值,反映原子对价电子和成键电子的吸引能力,建议元素的电负性的表达式

$$\mathrm{EN} = -0.18\sum n_i E_i / \sum n_i \tag{2.4b}$$

式中 E_i 为光谱法测得的价层轨道 i 的单电子能量②,n_i 是 E_i 在轨道 i 中电子占据数. 用有效价电子数 n_i^* 替换 n_i,可用以计算不同基团的电负性 $(\mathrm{EN})_G$

$$(\mathrm{EN})_G = -0.18\sum n_i E_i / \sum n_i^* \tag{2.4c}$$

①1 cal = 4.1868J.

② E_i 值取自 Carlson T. A. Photoelectron and Auger Spectroscopy, New York: Plenum Press, 1975.

表 2.11　元素的电负性

周期	族 IA	IIA	IIIB	IVB	VB	VIB	VIIB	VIIIB			IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA
1	1 H 2.20 2.10 2.1																1 H 2.20 2.10 2.1	2 He
2	3 Li 0.97 0.98 1.0	4 Be 1.47 1.57 1.5											5 B 2.01 2.04 2.0	6 C 2.50 2.55 2.5	7 N 3.07 3.04 3.0	8 O 3.50 3.44 3.5	9 F 4.10 3.98 4.0	10 Ne
3	11 Na 1.01 0.93 0.9	12 Mg 1.23 1.31 1.2											13 Al 1.47 1.61 1.5	14 Si 1.74 1.90 1.8	15 P 2.06 2.19 2.1	16 S 2.44 2.58 2.5	17 Cl 2.83 3.16 3.0	18 Ar
4	19 K 0.91 0.82 0.8	20 Ca 1.04 1.00 1.0	21 Sc 1.20 1.36 1.3	22 Ti 1.32 1.54 1.5	23 V 1.45 1.63 1.6	24 Cr 1.56 1.66 1.6	25 Mn 1.60 1.55 1.5	26 Fe 1.64 1.83 1.8	27 Co 1.70 1.88 1.8	28 Ni 1.75 1.91 1.8	29 Cu 1.75 1.90 1.9	30 Zn 1.66 1.65 1.6	31 Ga 1.82 1.81 1.6	32 Ge 2.02 2.01 1.8	33 As 2.20 2.18 2.0	34 Se 2.48 2.55 2.4	35 Br 2.74 2.96 2.8	36 Kr

原子序 — 3 Li — 元素符号
0.97 — 第一行取自参考文献[11]
0.98 — 第二行取自参考文献[12]
1.0 — 第三行取自参考文献[1]

过渡族金属 (IIIB–IIB)

5	37 Rb 0.89 0.82 0.8	38 Sr 0.99 0.95 1.0	39 Y 1.11 1.22 1.2	40 Zr 1.22 1.33 1.4	41 Nb 1.23 — 1.6	42 Mo 1.30 2.16 1.8	43 Tc 1.36 — 1.9	44 Ru 1.42 — 2.2	45 Rh 1.45 2.28 2.2	46 Pd 1.35 2.20 2.2	47 Ag 1.42 1.93 1.9	48 Cd 1.46 1.69 1.7	49 In 1.49 1.78 1.7	50 Sn 1.72 1.96 1.8	51 Sb 1.82 2.05 1.9	52 Te 2.01 — 2.1	53 I 2.21 2.66 2.5	54 Xe
6	55 Cs 0.86 0.79 0.7	56 Ba 0.97 0.89 0.9	57 La 1.08 1.10 1.1	72 Hf 1.23 — 1.3	73 Ta 1.33 — 1.5	74 W 1.40 2.36 1.7	75 Re 1.46 — 1.9	76 Os 1.52 — 2.2	77 Ir 1.55 2.20 2.2	78 Pt 1.44 2.28 2.2	79 Au 1.42 2.54 2.4	80 Hg 1.44 2.00 1.9	81 Tl 1.44 2.04 1.8	82 Pb 1.55 2.33 1.8	83 Bi 1.67 2.02 1.9	84 Po 1.76 — 2.0	85 At 1.96 — 2.2	86 Rn
7	87 Fr 0.86 — 0.7	88 Ra 0.97 — 0.9	89 Ac 1.00 — 1.1	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Uun	111 Uuu	112 Uub						
		镧系元素		58 Ce 1.06 1.12 1.1-1.2	59 Pr 1.07 1.13 1.1-1.2	60 Nd 1.07 1.14 1.1-1.2	61 Pm 1.07 — 1.1-1.2	62 Sm 1.07 1.17 1.1-1.2	63 Eu 1.01 — 1.1-1.2	64 Gd 1.11 1.20 1.1-1.2	65 Td 1.10 — 1.1-1.2	66 Dy 1.10 1.22 1.1-1.2	67 Ho 1.10 1.23 1.1-1.2	68 Er 1.11 1.24 1.1-1.2	69 Tm 1.11 1.25 1.1-1.2	70 Yb 1.06 — 1.1-1.2	71 Lu 1.14 1.27 1.1-1.2	
		锕系元素		90 Th 1.11 — 1.3	91 Pa 1.14 — 1.5	92 U 1.22 1.38 1.7	93 Np 1.22 1.36 1.3	94 Pu 1.22 1.28 1.3	95 Am — — 1.3	96 Cm — — 1.3	97 Bk — — 1.3	98 Cf — — 1.3	99 Es — — 1.3	100 Fm — — 1.3	101 Md — — 1.3	102 No — — 1.3	103 Lr	

2.4.2　原子的电离能

原子电离能是气态原子去掉一个电子成为气态一价正离子所需要吸收的能量,称为第一电离能 I_1,即 $A(g)+I_1 \rightarrow A^+(g)+e$. 气态一价正离子再去掉一个电子成为二价正离子所需的能量,称为第二电离能 I_2,即 $A^+(g)+I_2 \rightarrow A^{2+}(g)+e$,第三、第四电离能可按此类推,在计算元素电负性时所用的是第一电离能.

元素原子电离能的数值见表2.12. 对于在元素周期表上同族的原子,随周期数的增加,原子第一电离能 I_1 减小. 而在同一周期,I_1 大体上随原子序的增加而递增,位于周期表左下角的碱金属最小,右上角惰性气体最大. 这是因为碱金属满电子壳层外只有一个电子,很容易失去,所需要的能量低,而惰性气体形成稳定的满电子壳层,要从稳定的满电子壳层上移去一个电子是很困难的,所需要的能量要大. 碱土金属的 I_1 比碱金属大,而 I_2 则比碱金属小,其原因也是与被移去的电子所处的状态有关.

表2.12　元素的原子电离能 *I* 和电子亲合能 *E*(eV)

Z	元素	I_1	I_2	I_3	E
1	H	13.598			0.75
2	He	24.587	54.416		−0.53
3	Li	5.392	75.638	122.451	0.82
4	Be	9.322	18.211	153.893	0.19
5	B	8.298	25.154	37.930	0.33
6	C	11.260	24.383	47.887	1.25
7	N	14.534	29.601	47.448	0.05
8	O	13.618	35.116	54.934	1.47
9	F	17.422	34.970	62.707	3.57
10	Ne	21.564	40.962	63.45	−0.57
11	Na	5.139	47.286	71.64	0.84
12	Mg	7.646	15.035	80.143	0.32
13	Al	5.986	18.828	28.447	0.52
14	Si	8.151	16.345	33.492	1.50
15	P	10.486	19.725	30.18	0.77
16	S	10.360	23.33	34.83	2.07
17	Cl	12.967	23.81	39.61	3.70
18	Ar	15.759	27.629	40.74	−1.00
19	K	4.341	31.625	45.72	0.82
20	Ca	6.113	11.871	50.908	
21	Sc	6.54	12.80	24.76	
22	Ti	6.82	13.58	27.491	
23	V	6.74	14.65	29.310	
24	Cr	6.766	16.50	30.96	

续表

Z	元素	I_1	I_2	I_3	E
25	Mn	7.435	15.640	33.667	
26	Fe	7.870	16.18	30.651	
27	Co	7.86	17.06	33.50	
28	Ni	7.635	18.168	35.17	
29	Cu	7.726	20.292	36.83	2.40
30	Zn	9.394	17.964	39.722	
31	Ga	5.999	20.51	30.71	0.37
32	Ge	7.899	15.934	34.22	1.20
33	As	9.81	18.633	28.351	0.60
34	Se	9.752	21.19	30.820	1.70
35	Br	11.814	21.8	36	3.53
36	Kr	13.999	24.359	36.95	
37	Rb	4.177	27.28	40	0.79
38	Sr	5.695	11.030	43.6	
39	Y	6.38	12.24	20.52	
40	Zr	6.84	13.13	22.99	
41	Nb	6.88	14.32	25.04	
42	Mo	7.099	16.15	27.16	
43	Tc	7.28	15.26	29.54	
44	Ru	7.37	16.76	28.47	
45	Rh	7.46	18.08	31.06	
46	Pd	8.34	19.43	32.93	
47	Ag	7.576	21.49	34.83	2.50
48	Cd	8.993	16.908	37.48	
49	In	5.786	18.869	28.03	
50	Sn	7.344	14.632	30.502	1.25
51	Sb	8.641	16.53	25.3	2.00
52	Te	9.009	18.6	27.96	2.20
53	I	10.451	19.131	33	3.06
54	Xe	12.130	21.21	32.1	
55	Cs	3.894	25.1		0.76
56	Ba	5.212	10.004		
57	La	5.577	11.06	19.175	
58	Ce	5.47	10.85	20.20	
59	Pr	5.42	10.55	21.62	
60	Nd	5.49	10.72		
61	Pm	5.55	10.90		
62	Sm	5.63	11.07		
63	Eu	5.67	11.25		
64	Gd	6.14	12.1		
65	Tb	5.85	11.52		
66	Dy	5.93	11.67		

续表

Z	元素	I_1	I_2	I_3	E
67	Ho	6.02	11.80		
68	Er	6.10	11.93		
69	Tm	6.18	12.05	23.71	
70	Yb	6.254	12.17	25.2	
71	Lu	5.426	13.9		
72	Hf	7.0	14.9	23.3	
73	Ta	7.89			
74	W	7.98			
75	Re	7.88			
76	Os	8.7			
77	Ir	9.1			
78	Pt	9.0	18.563		
79	Au	9.225	20.5		2.10
80	Hg	10.437	18.756	34.2	1.54
81	Tl	6.108	20.428	29.83	2.10
82	Pb	7.416	15.032	31.937	1.05
83	Bi	7.289	16.69	25.56	0.70
84	Po	8.48			
85	At				
86	Rn	10.748			
87	Fr				
88	Ra	5.279	10.147		
89	Ac	6.9	12.1		
90	Th		11.5	20.0	

注：$1\,eV = 1.602\times10^{-12}\,erg = 1.602\times10^{-19}\,J = 96.44\,kJ\cdot mol^{-1}$.

E 值取自参考文献[14]，其他数值取自参考文献[4].

2.4.3　原子的电子亲合能

原子的电子亲合能是气态原子获得一个电子成为一价负离子时所放出的能量，称为电子亲合能 E，即 $A(g) + e \rightarrow A^-(g) + E$. 电子亲合能的数值见表 2.12. 由于电子亲合能实验测定困难，准确度较低，因此所测得的数据的差别较大.

电子的亲合能总的说来是随着电子的半径增加而减小，这是因为原子半径减小，核电荷对电子的吸力增加，因此电子亲合能在同一族基本上随周期数增加而减小，在同一周期随原子序增加而增加，当加第二个或第三个电子时都是强烈的吸热过程.

电负性是原子间相对比较的数量，如果选择 Li 的电负性为 1，则式(2.4a)中的 k 应为 0.36，I 和 E 数值以 eV 为单位，则原子的电负性可表示为

$$EN = 0.18(I_1 + E) \tag{2.5}$$

在化合物中离子键所占的百分数 p 可用化合元素的电离能和电子亲合能来表示

$$p=\frac{(I_1+E)_{阴}-(I_1+E)_{阳}}{(I_1-E)_{阴}+(I_1-E)_{阳}}=\frac{\Delta_{EN}}{0.18[(I_1-E)_{阴}+(I_1-E)_{阳}]} \tag{2.6}$$

根据式(2.6)从原子的电离能和电子亲合能可以计算得二元化合物所含离子键成分 p,碱金属卤化合物的离子键成分均在80%以上,而HCl离子键成分则在20%以下.

离子的有效电荷是描述离子键的物理特征,用X射线衍射方法测定了NaCl在晶体中的电子密度分布[15]表明,电子从Na原子移向Cl原子,根据不同的作者测得的在NaCl晶体中,Na^+ 和 Cl^- 离子的电子数目略有差异,Na^+ 离子为10.3~10.15e(Na原子具有11个电子),Cl^- 离子为17.7~17.85e(Cl原子为17个电子),即有效电荷约为0.8个电子,这与用式(2.6)计算得的NaCl晶体离子键成分的结果相一致. 在两个原子之间的很宽范围内电子云密度实际为0. 对于LiF晶体,Li^+ 离子的电子数为2.1e,F^- 离子为9.9e,即有效电荷为0.9e. 离子晶体的有效电荷除用X射线衍射方法测定外,还可用X射线光谱数据、红外光谱、介电常数和其他方法来测定. MgF_2,$CaCl_2$,$MgCl_2$ 等晶体阴离子的有效电荷约为0.6~0.8e,阳离子为1.2~1.4e. 对于硅酸盐晶体有效电荷Mg为1.5~1.0e,Al为2.0e,Si为1.0~2.0e. 在硅酸盐和氧化物的晶体中氧的有效电荷为0.9~1.1e.

§2.5　配位数与配位多面体

原子是晶体的基本结构单元,考察某一原子的周围情况(包括邻近原子数目、种类、距离)是十分重要的,这些重要的内容通常用配位体这一概念将其概括起来.

在简单的金属和离子晶体的结构中,包围某一原子的近邻原子通常处于对称的位置. 最近邻原子的数目称为配位数,稍远一些的原子数目称为第二近邻配位数,…. 对于复杂的、低对称性的晶体近邻原子的距离可能不完全相等,但配位数的概念仍然可以应用. 对于某些晶体,有时也用两个配位数表示,如 $m+n$,其中 m 表示第一配位数,n 表示第二配位数. 配位数的数目与化学键的性质以及原子本征的对称性关系很大. 对于高对称性的金属键和离子键晶体,通常具有较大的配位数,面心立方晶体或六角密堆积结构配位数为12,体心立方结构配位数为8+6,NaCl型的晶体结构其配位数为6+12. 对于共价键晶体,其配位数比较小,一般为3,4,6. 当把分子中心的原子代表整个分子时,配位数的概念也可以用于分子晶体.

2.5.1　配位多面体类型

如果用直线把最近邻的原子中心相互联接起来,在一般情况下可以获得一个凸形多面体,称为配位多面体. 其顶点的数目等于配位数. 顶点至中心原子的距离为中心原子与配位原子间距. 多面体的棱长是相邻配位原子之间的距离. 图2.10所示的是不同类型的配位多面体. 对于同一种配位数的配位多面体,其形状可能是不同的,它们可以具有不同的对称性. 例如图2.10中配位数为(4)的4与

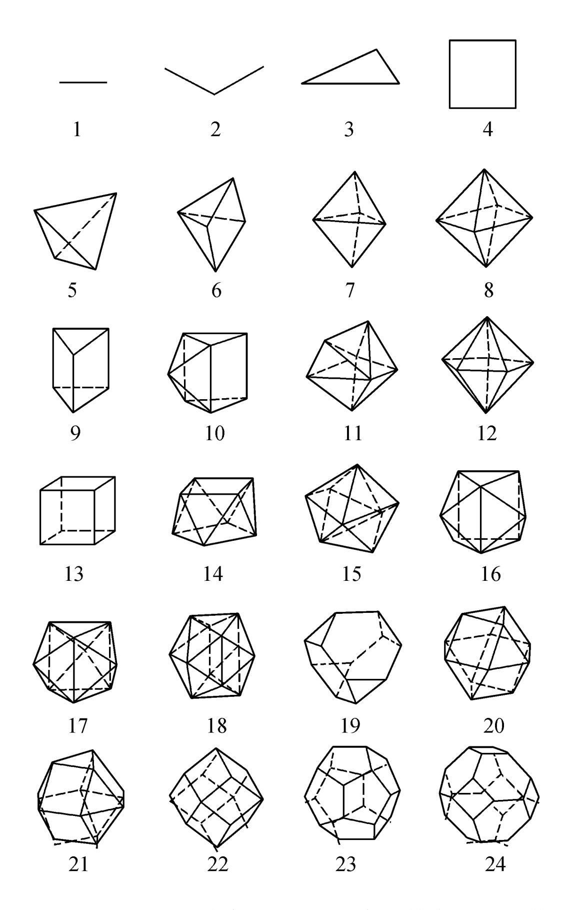


图2.10　配位多面体类型(圆括号中的数字为配位数)

1. 哑铃形(2);2. 角形(2);3. 三角形(3);4. 平面四方形(4);5. 四面体(4);6. 四方单锥(5);7. 三角双锥(5);8. 八面体(6);9. 三角棱柱体(6);10. 单帽三角棱柱体(7);11. 七顶十面体(7);12. 五角双锥(7);13. 立方体(8);14. 四方反棱柱体(8);15. 三角十二面体(8);16. 双帽三角棱柱体(8);17. 三帽三角棱柱体(9);18. 二十面体(12);19. 削角四面体(12);20. 立方八面体(12);21. 六角立方八面体(12);22. 菱形十二面体(14);23. 五角十二面体(20);24. 削角八面体(24)

5,配位数为(5)的6与7,配位数为(6)的8与9,配位数为(7)的10,11与12,….图2.10还有少部分配位多面体是一维或二维构型的,例如1～4. 有的多面体相互关系密切,例如面心立方配位多面体,图2.10中的20;沿三次轴旋转60°,即得六角密堆积结构的配位多面体,见图2.10中的21.

所有的凸多面体均符合下列关系:

$$面数+顶点数=棱数+2$$

在晶体结构中有5种由正多边形的面组成的正多面体经常出现,其性质见表2.13.

表2.13　正多边形配位多面体性质

多面体类型	四面体	八面体	立方体	五角十二面体	二十面体
面的边数	3	3	4	5	3
会聚顶点的棱数	3	4	3	3	5
面数	4	8	6	12	20
棱数	6	12	12	30	30
顶点数	4	6	8	20	12
双面角	70°32′	109°28′	90°	116°34′	138°12′
点群	T_d	O_h	O_h	T_h	T_h
图示(图2.10序号)	5	8	13	23	18

2.5.2　离子半径与配位多面体

具有惰性气体电子组态的离子,可认为是球形对称的. 它和电荷相反的离子的作用是各向同性的. 从静电作用来考虑离子晶体的稳定性,稳定的离子晶体的结构应该是在结构中,每一离子只与尽可能多的相反电荷的离子相接触. 因此,离子晶体的结构在很大程度上取决于阴、阳离子有效半径之比. 图2.11(a)示出的是稳定的晶体结构,只有阴、阳离子相互接触. 随着阳离子半径的减少,除阴、阳离子相互接触外,阴离子之间也开始相互接触,见图2.11(b). 这种结构的稳定性稍差. 阳离子半径继续减小,结构的稳定性就愈来愈差. 图2.11(c),(d)所示的属不稳定结构. 最终导致其中的一个阴离子的移开[图2.11(e)],形成配位数降低的结构.

离子晶体不同配位数结构的稳定性的阳、阴离子半径比的下限可以计算. 配位数为6的八面体,6个阴离子位于八面体的顶点,阳离子在其中心. 通过4个阴离子的横截面(即垂直于四次轴的横截面)见图2.12. 从图2.12可见,正方形的面对角线$2r_+ + 2r_- = 2r_-\sqrt{2}$,因此,$r_+ : r_- = \sqrt{2} - 1 = 0.414$,其中$r_+$与$r_-$分别为阳、阴离子的有效半径. 由于离子间距$d(\mathrm{AX}) = r_+ + r_-$,因此$d(\mathrm{AX}) : r_- = \sqrt{2} = 1.414$.

同理,对于配位数为8的立方体,体对角线$2r_+ + 2r_- = 2r_-\sqrt{3}$, $r_+ : r_- = \sqrt{3} - 1$

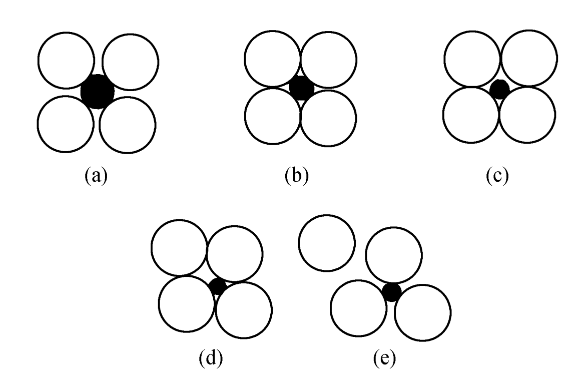


图 2. 11　离子晶体结构稳定性与离子半径

(a) 稳定结构,每个离子只与相反符号的离子接触;(b) 稳定性稍差的结构,同号离子也接触;(c),(d) 不稳定结构;(e) 配位数减少的结构

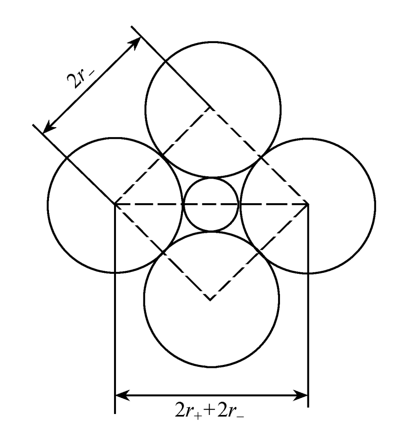


图 2. 12　八面体配位离子晶体结构稳定性离子半径比

$=0.732$, $d(\mathrm{AX}):r_- = \sqrt{3} = 1.732$. 用同样的方法可以求得不同配位体稳定结构的 $r_+:r_-$ 比例的下限. 表 2. 14 是不同配位多面体阳、阴离子半径比的下限值. 如果阴离子半径小于阳离子,则取其比值的倒数,同时为相应多面体的稳定结构的上限.

2. 5. 3　配位多面体的连接方式

在无机化合物中,最重要、最常见的配位多面体是八面体和四面体. 其连接方式与化合物的化学组成有关,它们可以是四面体-四面体的连接、八面体-八面体的连接和四面体-八面体的连接. 原则上,这些多面体可共顶点、共棱或共面连接. 两个多面体按不同方式连接时,配位多面体中心阳离子之间 A-A 的距离与周围阴离

子之间的距离 d(X-X) 和阴、阳离子间距 d(A-X) 的关系见表 2.15.

表 2.14　配位多面体离子半径比的极限值

配位多面体类型	配位数	r_+/r_- 的最小值	$d(\mathrm{AX})/r_-$ 的最小值
直线形	2	0	1
平面三角形	3	0.155	1.155
四面体	4	0.225	1.225
平面四方形	4	0.414	1.414
八面体	6	0.414	1.414
四方反棱柱体	8	0.645	1.645
立方体	8	0.732	1.732
立方八面体	12	1.000	2.000

表 2.15　规则的 AX_4 四面体和 AX_6 八面体不同连接方式的 A-A 距离

多面体 \ 连接方式	共顶点	共　棱	共　面
四面体-四面体	1.22d(X-X) 2.00d(A-X)	0.71d(X-X) 1.16d(A-X)	0.41d(X-X) 0.67d(A-X)
八面体-八面体	1.41d(X-X) 2.00d(A-X)	1.00d(X-X) 1.41d(A-X)	0.82d(X-X) 1.16d(A-X)

从表 2.15 可见,当共棱和共面连接时,配位多面体中心阳离子 A-A 间的距离缩短,使同号离子之间的排斥力随它们之间公用的棱和面数目的增加而激增. 因此,在一个配位结构中,公用的棱,特别是公用的面的存在会降低这个结构的稳定性. 在典型的离子化合物的结构中共面连接的方式很少见,特别是电价大,配位数低的阳离子,这一效应更为显著.

§2.6　离子晶体结构的鲍林经验规则

早在 1928 年鲍林根据当时已测定的晶体结构数据和点阵能的计算结果,提出了离子化合物晶体结构的一些经验规则,通常也称为鲍林规则,它对了解、描述和说明复杂的离子化合物将有帮助. 这些规则只能应用于主要是离子键化合物的晶体结构,对于主要是共价键或金属键化合物,则这些规则不能应用. 另一方面,如果发现这些规则不能成立,则可间接地说明所讨论的晶体主要键型不属于离子键

型的结构.

鲍林经验规则可归纳如下:

第一,关于离子配位多面体规则:每一个阳离子的周围形成一个由阴离子组成的配位多面体,阳离子与阴离子的距离取决于离子半径之和,而阳离子的配位数取决于半径之比.

这一规则在2.5.2节讨论有关离子半径与配位多面体关系已加阐述. 它所表达的基本原理是在离子晶体中,作为一级近似处理,可把离子看成是互相接触的刚性球,它们各有特定和恒定的半径,而这些刚球堆积方式,如同金属晶体那样,取决于它们的相对大小.

第二,关于离子电价规则:在一个稳定的离子化合物的晶体结构中,每一个阴离子的电价等于或近似等于从邻近的阳离子至该阴离子的各静电键强度的总和.

这一规则表达离子晶体结构采取最低位能构型的倾向,离子晶体结构中的离子尽可能争取异号近邻离子来围绕自己,以使电荷局部地中和. 这一规则可以预测围绕某种阴离子周围的阳离子数目. 例如,钙钛矿型的 $BaTiO_3$, Ba^{2+} 和 Ti^{4+} 分别与氧离子作(12)-和(6)-配位,即[BaO_{12}]和[TiO_6]配位多面体. 这样,Ba^{2+} 与 Ti^{4+} 离子的静电键强分别为 $2/12=\frac{1}{6}$和$\frac{4}{6}=\frac{2}{3}$,氧离子的电价为2,因此在结构中每一个氧离子应与四个 Ba^{2+} 和两个 Ti^{4+} 离子相连接. 这样,邻近的阳离子至氧离子的各静电键强度总和为

$$\left(\frac{1}{6}\times4\right)+\left(\frac{2}{3}\times2\right)=\frac{2}{3}+\frac{4}{3}=2$$

等于氧离子的电价.

如把石榴子石 $Ca_3Al_2Si_3O_{12}$看成是离子晶体,Ca^{2+},Al^{3+} 和 Si^{4+} 离子分别与氧离子作(8)-,(6)-,(4)-配位,它们的静电键强度分别为

$$\text{Ca—O},\ \frac{2}{8}=\frac{1}{4};\qquad \text{Al—O},\ \frac{3}{6}=\frac{1}{2};\qquad \text{Si—O},\ \frac{4}{4}=1$$

为使阳离子 Ca^{2+},Al^{3+} 和 Si^{4+} 至氧离子的静电键强度的总和为2(氧离子的电价),一种可能的排列是每个氧离子与一个 Si^{4+}、一个 Al^{3+} 和两个 Ca^{2+} 连结,即

$$\left(\frac{1}{4}\times2\right)+\left(\frac{1}{2}\times1\right)+(1\times1)=2$$

这种排列实际上存在于石榴子石中. 这条规则只考虑阴离子所具有的配位数,但并不要求它们在几何上是等价的.

石英 SiO_2,硅氧四面体中的Si静电键强度为$\frac{4}{4}=1$,在石英结构中氧离子与两个 Si^{4+} 相连,α石英Si—O—Si的键角为144°,β石英Si—O—Si呈直线型.

电价规则对于具有阳离子空位的晶体结构,这一规则并不被严格遵守.

第三,关于配位多面体公用顶点,棱和面的规则. 在一个配位结构中,两个多面体存在共棱,特别是共面的存在会降低这个结构的稳定性. 对于高价和低配位数的阳离子,以及离子半径比接近于稳定多面体的下限时,这个效应特别大.

在含有几种不同阳离子的晶体中,高电价低配位的阳离子倾向于不互相共用多面体的几何要素:点、棱和面,特别是棱和面.

这一规则的物理基础在于两个多面体共棱或共面时,势必会引起中心阳离子间距离缩短,库仑斥力会随阳离子间距的减小而很快增加. 与共顶或不共用几何要素,阳离子彼此间尽量远离的状态相比,共棱或共面体系的位能必然相应地增加. 基于这一物理图像,很容易理解,阳离子的电价越大,配位数愈低,这一效应将愈显著. 比较 CsCl 型结构、NaCl 结构和闪锌矿 ZnS 型结构,可以很好地说明这规律. 在 CsCl 型结构中,每个阳离子周围有 8 个位于立方体顶点的阴离子与之相配位,配位数为 8,而立方体是共面连接. 在 NaCl 型的结构中,阳离子为八面体配位,配位数为 6,八面体是共棱连接. 在闪锌矿 ZnS 结构中,阳离子为四面体配位,配位数为 4,而四面体是共顶连接. 随着多面体配位数的减少,多面体连接方式从共面、共棱、而后共顶,以保持其稳定性.

当多面体共棱连结时,共棱的棱长比任何非共棱的棱长要缩短,而阳离子间的距离略有增加. 如在金红石 TiO_2 的结构中,每个钛离子被周围的氧离子作八面体配位,这一配位八面体不是完全规则的,其中两条共棱的棱长稍稍短于其余 10 条棱. 此外,TiO_2 还有两种同质异构体,钛离子的配位情况相同,都是八面体配位,在板钛矿结构中,12 条棱中有 3 条是共用的,在锐钛矿结构中有 12 条棱,其中有 4 条是共用的. 因此,在 TiO_2 三种晶型中,金红石最稳定,锐钛矿最不稳定.

这一规则在判断某一化合物的键型时也是很有价值的,如果明显违反这一规则时,则该晶体显然不属于离子键的. 如在 FeS_2 的黄铁矿结构中,[FeS_6]八面体共棱的棱长比非共棱的长. 在 SiS_2 结构中,[SiS_4]四面体之间的连结共用两个相对的棱,而硅酸盐晶体[SiO_4]四面体之间的连结只共用一个顶. 因此可以判断黄铁矿和 SiS_2 与硅酸盐晶体的键型不同,它们不属于离子晶体,而是属于共价键晶体.

§2.7　影响晶体结构的因素

影响晶体结构的因素很多,例如组成该相的化学成分、结构单位的数目,以及各组分之间的相互作用等,而且各种因素的影响也十分复杂,这里所讨论的仅是其中最主要的方面.

2.7.1　化学键类型

1. 离子键　它是由带有相反电荷的离子间的静电吸引力产生的. 在离子晶体

中,在满足阳-阴离子电荷平衡的情况下,一个离子所能结合的近邻离子的数目,主要是由离子的几何因素决定的. 在一个化合物中,其化合键的离子性百分率是由有关的两个原子的电负性差值以及原子的电离能和电子亲合能所决定的,可用式(2.6)粗略计算化合物的离子键所占的百分数.

碱金属和碱土金属与氟,氧和其他电负性大的元素所组成的化合物,以及大部分金属元素与氟、氧所组成的化合物以离子键为主.

2. 共价键　共价键是两个或几个原子通过共享电子产生的结合作用. 典型的共价键是两个原子共享一对自旋轨道相反的成键电子. 在轨道上已配对的电子在共价结合中不起作用,但杂化的轨道可用于成键. 对于某一给定的原子来说,共价键与其他原子键合,其键数是受限制的,即共价键具有饱和性. 同时由于电子轨道在空间是定向分布的,因而其键合还具有方向性. 若干常见的杂化轨道的键分布见表2.16及图2.13.

表2.16　常见的杂化轨道

杂化轨道	键的数目	键的分布	图示(图2.13)
sp	2	直线	(a)
sp^2	3	指向等边三角形顶角的平面分布	(b)
dsp^2	4	指向正方形顶角的平面分布	(c)
sp^3	4	指向正四面体的顶角	(d)
$\begin{pmatrix} d^2sp^3 \\ sp^3d^2 \end{pmatrix}$	6	指向八面体的顶角	(e)
d^4sp	6	指向三角棱柱的顶角	(f)

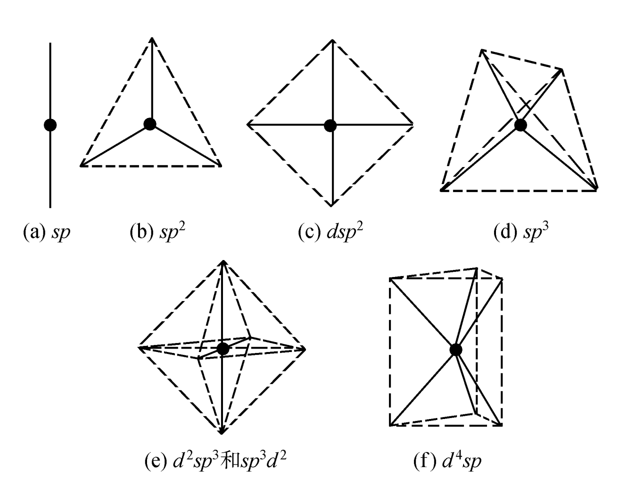


图2.13　常见的几种杂化轨道

某一原子以共价键结合的近邻原子数取决于该原子的化合价. 共价键的特征

使具有这种键合的化合物晶体结构类型受到限制. 共价键的晶体一部分为分子晶体结构,在分子内部为共价键结合,而分子相互之间则是别的作用力,例如范德瓦尔斯力相结合. 共价键的另一部分的晶体结构,则是贯穿整个结构的结合力都是共价键,如金刚石、碳化硅等以共价四面体贯穿整个结构.

3. 金属键　金属键是使金属原子结合在一起的相互作用,可以看成是高度离域的共价键. 金属元素相互之间的化合,绝大多数形成具有金属键结合的化合物. 金属键既不同于共价键,也不同于离子键. 它没有方向性和饱和性,没有空间分布的限制,没有配位数目的限制,也不受化合物电价平衡要求的限制. 由于金属键的这些特性,金属合金晶体结构主要取决于几何因素,并容易形成固溶体和非化学计量的金属间化合物.

4. 范德瓦尔斯键　化学上饱和的原子之间或分子之间的相互结合是靠范德瓦尔斯键的作用. 它与离子键、共价键,金属键相比,其作用是十分微弱的,通常在其他强键的掩盖下被忽略了,然而它是普遍存在的,是决定固态惰性气体晶体结构和分子晶体结构的主要作用力. 范德瓦尔斯键在形式上与金属键很相似,如惰性气体原子周围的配位原子不受共价键的饱和性限制,空间分布也没有方向性. 对于分子结构,由于每一分子的形状不再是球形的,其结构不再是密堆积. 分子在晶体结构中的分布情况要与分子形状相协调.

2.7.2　结构稳定性的几何因素

除了共价键外,没有饱和性和方向性的离子键、金属键和范德瓦尔斯键的晶体结构与离子、原子和分子的尺寸有着十分密切的关系.

1. 离子晶体的几何因素　对于离子晶体,配位多面体取决于中心离子(例如阳离子)和与之相邻的离子(例如阴离子)的相对大小. 当每一个离子只与电荷相反的离子相接触时,离子间相互作用的吸引力是主要的,体系的位能降低,则此种排列的晶体结构将是稳定的. 当阳离子半径 r_+ 减小,或阴离子半径 r_- 增大,r_+/r_- 比值降低,阴离子相互接触,阴离子间的排斥力增大,因此必须排斥掉部分阴离子,降低配位数,以使晶体结构变得稳定.

不同配位体结构稳定的下限是容易计算的,对于不同配位多面体离子半径比的极限值的计算结果见表 2.14. 以下列举三种不同化学组分和配比、以离子键为主的化合物的晶体结构,说明它们与阳、阴离子半径比 r_+/r_- 的关系.

(1) 对于 AX 型的碱金属卤化物,碱金属卤化物阳/阴离子半径比见表 2.17. 图 2.14 示出的是 NaCl 和 CsCl 晶体结构的透视图.

所有的碱金属卤化物除了 CsCl, CsBr, CsI　3 个化合物结晶为 CsCl 型结构外,其余碱金属卤化物均属 NaCl 型结构,根据离子半径比与配位多面体的关系及形成尽可能多的配位数的原则,表 2.17 中所列出的有 7 个离子半径比 $r_+/r_- > 0.73$,可

表 2.17　碱金属卤化物的离子半径比 r_+/r_-

r_- \ r_+	Li^+ (0.76Å)	Na^+ (1.02Å)	K^+ (1.38Å)	Rb^+ (1.52Å)	Cs^+ (1.67Å)
F^- (1.33Å)	0.57	0.77	0.96[1)]	0.87[1)]	0.80[1)]
Cl^- (1.81Å)	0.42	0.56	0.76	0.84	(0.92)[2)]
Br^- (1.96Å)	0.39	0.52	0.70	0.78	(0.85)[2)]
I^- (2.20Å)	0.35	0.46	0.63	0.69	(0.76)[2)]

1) 系阳离子半径大于阴离子,故用离子半径比 r_-/r_+.

2) 打圆括号者为 CsCl 型结构,其余均为 NaCl 型结构.

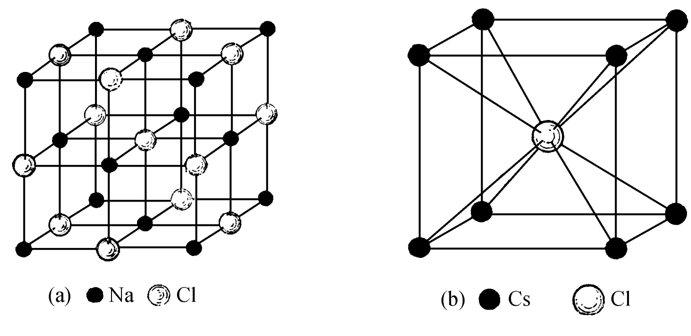


图 2.14　碱金属卤化物 AX 晶体结构透视图

(a) NaCl; (b) CsCl

以形成 CsCl 型结构的化合物,但它们形成了 NaCl 型结构. 这可能由于表 2.14 所列的离子晶体稳定性的配位多面体离子半径比的极限值,只考虑了离子间的静电作用,而忽略了其他因素的影响. 同时 NaCl 型结构和 CsCl 型结构在离子半径比值 r_+/r_- 较大时,它们能量的差别是较小的. 再者碱金属卤化物的键合也不是纯粹离子键的. 因而出现这种情况也是可以理解的.

(2) 对于 AX_2 型的卤化物,如果 A 原子与卤素原子的电负性相差大,则其键合主要是离子性的,因而配位数主要取决于离子半径比 r_+/r_-. 当 $r_+/r_- > 0.73$ 时,如 BaF_2,PbF_2,SrF_2,HgF_2,$BaCl_2$,CaF_2 等,其结构属萤石结构,配位数为 8:4. 离子半径比在 0.73 ~ 0.41 之间者,如 MnF_2,FeF_2,PdF_2,$CaCl_2$,ZnF_2,CoF_2,NiF_2,$CaBr_2$,MgF_2 等属金红石结构,其配位数为6:3. 当 $r_+/r_- = 0.23 \sim 0.41$ 时,如 BeF_2 结晶为畸变的 β 方石英结构,配位数为 4:2.

图 2.15 示出的是萤石型、金红石型和 β 方石英型的晶体结构透视图.

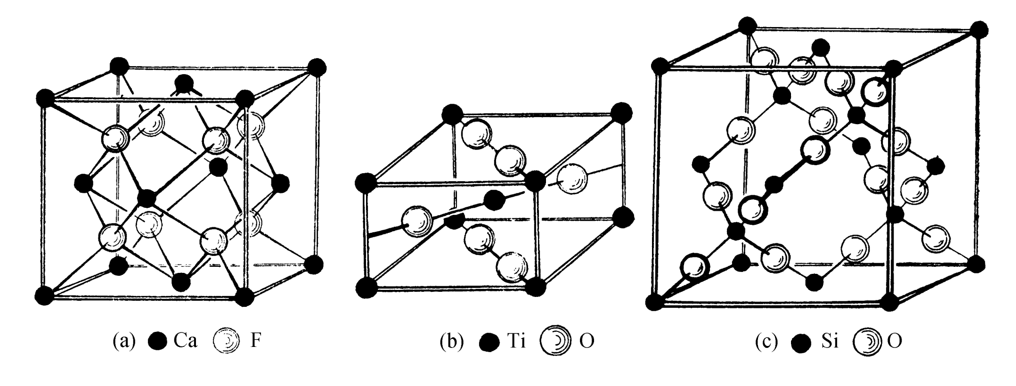


图 2.15　AX_2 型卤化物晶体结构透视图

(a) CaF_2 萤石结构;(b) TiO_2 金红石结构;(c) SiO_2 β方石英结构

(3) 对于通式为 ABO_3 钙钛矿型结构,空间群为 $Pm3m$. 晶体结构透视图见图 2.16.

A^{2+} 和 O^{2-} 为离子半径较大的阳、阴离子. 它们一起按立方密堆积排列,A^{2+} 离子周围有 12 个氧离子配位,较小离子半径的 B^{4+} 离子则填隙在 6 个氧离子组成的八面体的空隙中,O^{2-} 的周围为 $4A^{2+}+2B^{4+}$. 阳离子与阴离子的距离分别为 $d_{A-O}=a/\sqrt{2}$ 和 $d_{B-O}=a/2$,其中 a 为晶胞的点阵常数. 对于理想钙钛矿型结构,其离子半径应满足下列关系:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \qquad (2.7)$$

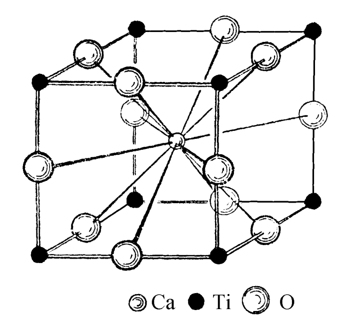


图 2.16　ABO_3 钙钛矿型结构透视图

但是式(2.7)的理想关系并不需要绝对满足,A 离子可比 O 离子稍大或稍小;B 离子同样允许有一个变化范围,即式(2.7)可以有一个容忍因子 t

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O)t, \quad 0.8 < t < 1 \qquad (2.8)$$

当阳离子 A 的离子半径减小至不能满足式(2.8)的要求时,阳离子 A 与阴离子 O 不能一起进行密堆积,则不可能形成钙钛矿型结构. 当阳离子 B 大到一定程度,离子 B 由于体积太大,不可能填入阳离子 O 所形成的八面体空隙,不能满足式(2.8)的条件,从而也不能形成钙钛矿型结构. 如果阳离子 B 的离子半径太小,则阴离子 O 相互接触也难以形成稳定的钙钛矿型结构.

然而 ABO_3 钙钛矿型化合物,由于其化学键性质不是纯粹离子键,以及其他因素的影响,满足式(2.8)不是绝对的,对于个别氧化物,例如 $MgCeO_3$,$CdThO_3$,它们的容忍因子 t 分别为 0.66 和 0.71,也可以形成畸变的赝立方结构.

形成钙钛矿型结构,除了满足式(2.8)几何条件外,还必须满足电价平衡的电中性原则. 即单胞中阳离子A与B的电价总和应等于阴离子电价总和. 对于氧化物ABO_3钙钛矿型结构. 阳离子A与B的电价总和为6. 此外卤化物也可能形成ABX_3钙钛矿型结构,但卤化物中的阳离子A与B的电价总和应为3.

由于过渡族金属阳离子的价态可变化,它们也可以形成$ABO_{3-\delta}$缺氧的钙钛矿型结构. 部分高T_c氧化物超导相的晶体结构即为缺氧的多层类钙钛矿型畸变结构,其中大、小不同半径的阳离子沿z轴按几何条件的要求相间排列.

表2.18和表2.19分别为部分ABX_3卤化物[16~18]和部分ABO_3氧化物[16,18]形成钙钛矿型结构的化合物及其容忍因数t.

表2.18　部分ABX_3卤化物钙钛矿型结构

化合物	晶系	点阵常数				容忍因数t
		a/Å	b/Å	c/Å	β	
$LiBaF_3$	立方	3.996				0.91
$NaZnF_3$	四方	7.76		8.75		0.80
$KCaF_3$	立方	8.742				0.82
$KCdF_3$	立方	4.293				0.84
$KCoF_3$	立方	4.071				0.92
$KCrF_3$	四方	4.274		4.019		0.90
$KCuF_3$	四方	4.140		3.926		0.93
$KFeF_3$	立方	4.120				0.92
$KMgF_3$	立方	3.973				0.93
$KMnF_3$	立方	4.182				0.89
$KNiF_3$	立方	4.012				0.95
$KZnF_3$	立方	4.055				0.93
$K(Cr_{0.5}Na_{0.5})F_3$	立方	8.266				0.89
$K(Fe_{0.5}Na_{0.5})F_3$	立方	8.323				0.89
$K(Ga_{0.5}Na_{0.5})F_3$	立方	8.246				0.89
$RbCaF_3$	立方	4.452				0.86
$RbCoF_3$	立方	4.062				0.97
$RbFeF_3$	立方	4.174				0.97
$RbMgF_3$	单斜	8.19	$\approx a$	$\approx a$	98.5°	0.98
$RbMnF_3$	立方	4.250				0.93
$RbZnF_3$	四方	8.71		8.01		0.97
$CsCaF_3$	立方	4.522				0.91
$CsFeF_3$	六角	6.158		14.855		1.07
$CsMgF_3$	四方	9.39		8.39		1.03
$CsZnF_3$	四方	9.90		9.05		1.02
$CsCdCl_3$	立方	5.20				0.89
$CsGeCl_3$	立方	5.47				0.97

续表

化合物	晶系	点阵常数				容忍因数 t
		a/Å	b/Å	c/Å	β	
$CsHgCl_3$	四方	5.44		8.72		0.87
$CsPbCl_3$	四方	5.590		5.630		0.82
$CsCdBr_3$	立方	10.70				0.88
$CsHgBr_3$	立方	5.77				0.86
$CsPbBr_3$	立方	5.874				0.81
$TlMgCl_3$	正交	6.544	9.221	6.984		0.93
$TlCaCl_3$	正交	10.48	10.54	11.18		0.83
$TlSrCl_3$	正交	10.85	10.60	11.78		0.78
$TlCdCl_3$	正交	8.05	7.41	10.31		0.85
$TlPbCl_3$	正交	10.82	10.63	11.79		0.78

注：表中结构数据引自参考文献[16～18].

表 2.19　部分 ABO_3 型氧化物钙钛矿型结构

化合物	晶系	点阵常数				容忍因数 t
		a/Å	b/Å	c/Å	β	
$A^{1+}B^{5+}O_3$						
$AgNbO_3$	单斜	7.888	15.660	7.888	90°34′	0.88
$AgTaO_3$	单斜	3.931	3.914	3.931	90°21′	0.88
$CsIO_3$	立方	9.32 或 4.66				0.92
KIO_3	立方或菱形	8.92 或 4.41			α＝80°24′	0.84
$KNbO_3$	正交	3.9714	5.6946	5.7203		0.96
$KTaO_3$	立方	3.9885				0.96
$NaNbO_3$	正交	5.512	5.577	3.885		0.84
$NaTaO_3$	正交	3.8851	5.4778	5.5239		0.84
$RbIO_3$	立方	4.52 或 9.04				0.91
$TlIO_3$	菱形	4.510			α＝89°20′	0.87
$A^{2+}B^{4+}O_3$						
$BaCeO_3$	立方	4.397				0.86
$BaFeO_3$	四方	3.98		4.01		0.98
$BaMoO_3$	立方	4.0404				0.95
$BaPbO_3$	立方	4.273				0.75
$BaPrO_3$	立方	8.70 或 4.35				0.86
$BaPuO_3$	立方	4.39				0.86
$BaSnO_3$	立方	4.117				0.93
$BaThO_3$	单斜	4.48 或 8.98	≈ a	≈ a	≈90°	0.83
$BaTiO_3$	四方	3.989		4.029		0.97

续表

化合物	晶系	点阵常数				容忍因数 t
		a/Å	b/Å	c/Å	β	
$BaUO_3$	赝立方	4.387				0.85
$BaZrO_3$	立方	4.192				0.92
$CaCeO_3$	立方	7.70				0.75
$CaMnO_3$	正交	10.683	7.449	10.476		0.88
$CaMoO_3$	单斜	7.80	7.77	7.80	91°23′	0.83
$CaSnO_3$	正交	5.518	7.884	5.664		0.81
$CaThO_3$	赝立方	8.74				0.73
$CaTiO_3$	正交	5.381	7.645	5.443		0.85
$CaUO_3$	正交	5.78	8.29	5.97		0.74
$CaVO_3$	正交	5.326	7.547	5.352		0.86
$CaZrO_3$	正交	5.587	8.008	5.758		0.80
$CdCeO_3$	赝立方	7.65				0.73
$CdSnO_3$	正交	5.547	5.577	7.867		0.80
$CdThO_3$	赝立方	8.74				0.71
$CdTiO_3$	正交	5.301	7.606	5.419		0.83
$EuTiO_3$	赝立方	3.897				0.91
$MgCeO_3$	赝立方	8.54				0.66
$PbCeO_3$	正交	7.62				0.81
$PbSnO_3$	四方	7.86		8.13		0.88
$PbTiO_3$	四方	3.896		4.136		0.91
$PbZrO_3$	赝立方	9.28				0.86
$SrCeO_3$	正交	5.986	8.531	6.125		0.80
$SrCoO_3$	赝立方	7.725				0.95
$SrFeO_3$	赝立方	3.869				0.92
$SrHfO_3$	正交	4.069 或 8.138	$\approx a$	$\approx a$		0.86
$SrMoO_3$	赝立方	3.9751				0.89
$SrPbO_3$	正交	5.864	5.949	8.336		0.84
$SrSnO_3$	立方	4.0334 或 8.070				0.87
$SrThO_3$	赝立方	8.84				0.78
$SrTiO_3$	立方	3.904				0.91
$SrUO_3$	正交	6.01	8.60	6.17		0.80
$SrZrO_3$	正交	5.792	8.189	5.818		0.86
	立方	8.218				
$A^{3+}B^{3+}O_3$						
$BiAlO_3$	四方	7.61		7.94		0.89
$BiCrO_3$	三斜	3.90	3.87	3.90	α = γ = 90°35′ β = 89°10′	0.85

续表

化合物	晶系	点阵常数				容忍因数 t
		a/Å	b/Å	c/Å	β	
$BiMnO_3$	三斜	3.93	3.98	3.93	α = γ = 91°25′ β = 90°55′	0.84
$CeAlO_3$	四方	3.767		3.794		0.88
$CeCrO_3$	赝立方	3.866				0.85
$CeFeO_3$	赝立方	3.900				0.83
$CeGaO_3$	赝立方	3.879				0.84
$CeVO_3$	赝立方	3.90				0.84
$CeBiO_3$	四方	7.77		8.08		0.70
$DyAlO_3$	正交	5.21	5.31	7.40		0.84
$DyFeO_3$	正交	5.30	5.60	7.62		0.80
$DyMnO_3$	赝立方	3.70				0.80
$EuAlO_3$	正交	5.271	5.292	7.458		0.86
$EuCrO_3$	赝立方	3.803				0.82
$EuFeO_3$	正交	5.371	5.611	7.686		0.81
$FeTiO_3$	菱形	7.64 或 3.965			α = 89°28′	0.84
$GdAlO_3$	正交	5.247	5.304	7.447		0.85
$GdCoO_3$	正交	3.732	3.807	3.676		0.82
$GdCrO_3$	正交	5.312	5.514	7.611		0.82
$GdFeO_3$	正交	5.346	5.616	7.668		0.81
$GdMnO_3$	赝立方	3.82				0.81
$GdScO_3$	正交	5.487	5.756	7.925		0.77
$GdVO_3$	正交	5.345	5.623	7.638		0.81
$LaAlO_3$	菱形	3.788			α = 90°4′	0.89
$LaCoO_3$	菱形	3.82 或 7.65			α = 90°42′	0.86
$LaCrO_3$	正交	5.477	5.514	7.755		0.85
$LaFeO_3$	正交	5.556	5.565	7.862		0.84
$LaGaO_3$	正交	5.496	5.524	7.787		0.85
$LaInO_3$	正交	5.723	8.207	5.914		0.78
$LaNiO_3$	菱形	7.676			α = 90°41′	0.86
$LaRhO_3$	赝立方	3.94				0.83
$LaScO_3$	正交	5.678	5.787	8.098		0.80
$LaTiO_3$	赝立方	3.92				0.86
$LaVO_3$	立方	3.99 或 7.84				0.87
$NdAlO_3$	菱形	3.752			α ≈ 90°	0.87
$NdCoO_3$	赝立方	3.777				0.84

续表

化合物	晶系	点阵常数				容忍因数 t
		a/Å	b/Å	c/Å	β	
$NdCrO_3$	正交	5.412	5.494	7.695		0.84
$NdFeO_3$	正交	5.441	5.573	7.753		0.82
$NdGaO_3$	正交	5.426	5.502	7.706		0.83
$NdInO_3$	正交	5.627	8.121	5.891		0.77
$NdMnO_3$	赝立方	3.80				0.82
$NdScO_3$	正交	5.574	5.771	7.998		0.79
$NdVO_3$	正交	5.440	5.589	7.733		0.83
$PrAlO_3$	菱形	3.76 或 5.31			α =60°20′	0.87
$PrCoO_3$	菱形	3.787			α =90°13′	0.84
$PrCrO_3$	正交	5.444	5.484	7.710		0.84
$PrFeO_3$	正交	5.495	5.578	7.810		0.83
$PrGaO_3$	正交	5.465	5.495	7.729		0.84
$PrMnO_3$	赝立方	3.82				0.83
$PrScO_3$	正交	5.615	5.776	8.027		0.79
$PrVO_3$	正交	5.477	5.545	7.759		0.83
$PuAlO_3$	菱形	5.33			α =56°4′	0.88
$PuCrO_3$	正交	5.46	5.51	7.76		0.84
$PuMnO_3$	赝立方	3.86				0.83
$PuVO_3$	正交	5.48	5.61	7.78		0.83
$SmAlO_3$	正交	5.285	5.290	7.473		0.86
$SmCoO_3$	正交	3.747	3.803	3.728		0.83
$SmCrO_3$	正交	5.372	5.502	7.650		0.83
$SmFeO_3$	正交	5.394	5.592	7.711		0.82
$SmInO_3$	正交	5.589	8.082	5.886		0.76
$SmVO_3$	赝立方	3.89				0.82
$YAlO_3$	正交	5.179	5.329	7.370		0.84
$YCrO_3$	正交	5.247	5.518	7.540		0.81
$YFeO_3$	正交	5.302	5.589	7.622		0.80
$YScO_3$	正交	5.431	5.712	7.894		0.76

注:表 2.19 结构数据引自参考文献[16,18].

2. 金属合金的几何因素　在金属合金体系中,金属原子可以看成是刚球,原子尺寸因素起着相当重要的作用. 金属元素大部分属刚球密堆积结构. 替代式固溶体的形成要求替代元素与被替代元素原子半径的相似性. 原子尺寸的差别将导致晶格畸变,致使固溶体被破坏. 例如形成连续固溶体,替代与被替代元素原子半径的差别不能超过14%. 对于金属间化合物的晶体结构,原子半径同样起着十分重要的作用.

(1) 莱弗斯(Laves)相:Laves 相是由两种典型金属形成的 AB_2 型金属间化合物. 它的形成和晶体结构主要取决于组成原子的尺寸因素. 有 3 种相互关系密切的晶体结构类型——$MgCu_2$ 型(C15)结构属立方晶系,空间群为 $Fd3m$,每单胞的化合式单位 $Z=8$. $MgZn_2$ 型(C14)结构属六角晶系,空间群为 $P6_3/mmc$,$Z=4$ 和 $MgNi_2$ 型(C36)结构,六角晶系,空间群为 $P6_3/mm$, $Z=8$.

图2.17 示出 Laves 相3 种结构 A 原子组成的双层六角网排列方式. 原子半径较大的上一层 A 原子直接落在下一层 A 原子的顶上面组成双层六角网,为便于比较这 3 种结构的关系,图2.17(a)所示的垂直方向取 $MgCu_2$ 型立方结构的体对角线方向,每一双层六角网的排列状态用 X,Y,Z 表示. 从图2.17(a)可见,$MgCu_2$ 型结构双层六角网的 A 原子排列顺序为…$XYZXYZ$…,类似于立方闪锌矿(B3)结构排列的情况. 而 $MgZn_2$ 和 $MgNi_2$ 型结构的排列分别为…$XYXYXY$…和…$XYXZXYXZ$…,见图2.17(b)和(c). 它们分别类似于六角纤锌矿(B4)和碳化硅Ⅲ型(B5)结构的排列情况.

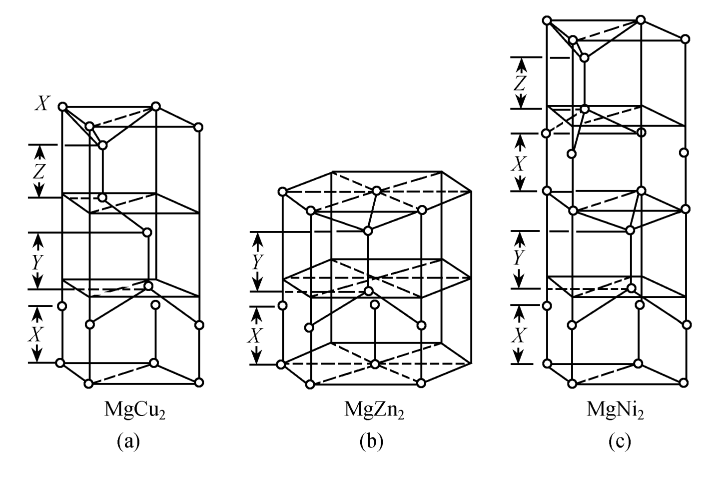


图2.17　AB_2 型 Laves 相中 A 原子分布和双层六角网排列(空圆圈为 A 原子)

原子半径较小的 B 原子组成四面体单元,在 Laves 相 3 种结构中的分布是不相同的,见图2.18. 在 $MgCu_2$ 型结构中,B 原子组成的四面体通过顶点连接形成骨架结构[图2.18(a)的垂直方向为立方结构的体对角线],A 原子按闪锌矿型分布在四面体所构成的空隙中. $MgZn_2$ 结构的 B 原子分布是交替通过四面体的顶点和底相互连接[见图2.18(b)],A 原子按类似于纤锌矿型分布在四面体所构成的空隙中. 而 $MgNi_2$ 型结构的 B 原子四面体连接方式则是上述两种分布方式的混合[见图2.18(c)],即部分通过顶连接,部分通过顶与面的交替连接,A 原子按碳化硅Ⅲ型分布其空隙中.

AB_2 型 Laves 相每个 A 原子最近邻有 4A+12B,而每个 B 原子的最近邻为 6A

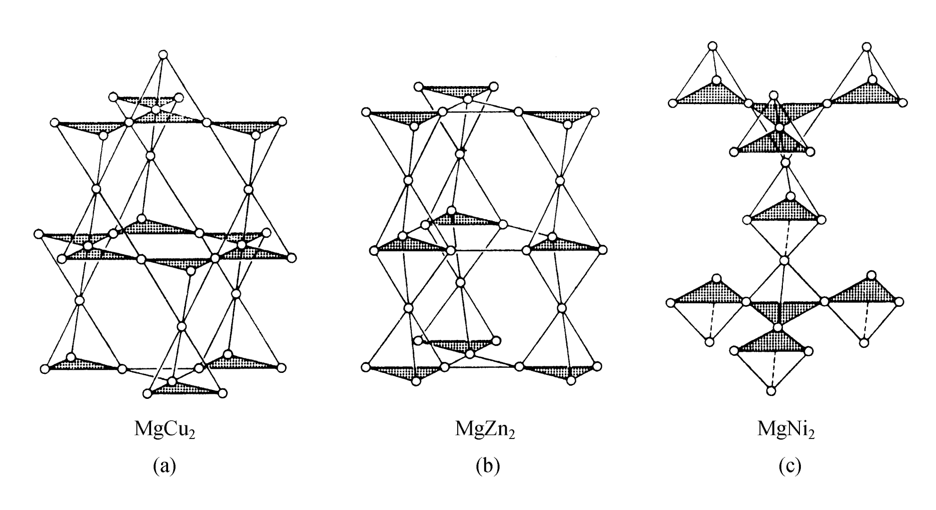


图 2.18　AB_2 型 Laves 相 B 原子分布和四面体排列(图中空圆圈为 B 原子)

+6B. 在理想情况下,AB_2 型 Laves 相 A 与 B 原子半径比,以 $MgCu_2$ 型为例,见图 2.19. 图中大圆为 A 原子,小圆为 B 原子. 把 A 与 B 原子都看成是刚球,A 与 B 原子相互接触. 当原子作最密排列时,最近邻 A—A 原子的距离为 $a\sqrt{3}/4$,最近邻 B—B 原子的距离为 $a\sqrt{2}/4$,a 为 $MgCu_2$ 型晶体的点阵常数,则 A 与 B 原子半径比 $r_A/r_B=\sqrt{3}/\sqrt{2}=1.225$,这就是 Laves 相存在的几何条件.

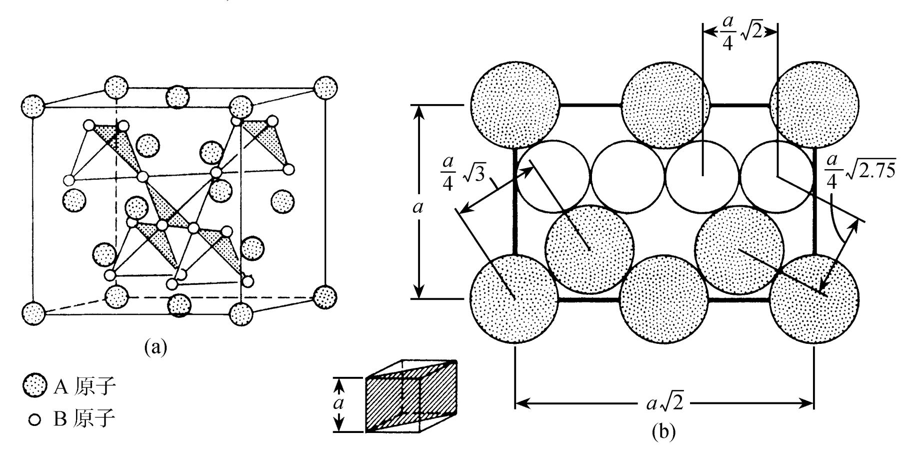


图 2.19　$MgCu_2$ 型的晶体结构

(a)透视图;(b)沿(110)面投影图

在被研究过的 200 多种 Laves 相化合物[19~22],其 r_A/r_B 比值在 1.05 ~ 1.68 之间,而其中的绝大部分化合物的 r_A/r_B 在 1.1 ~ 1.4 之间. 约 68% 属 $MgCu_2$ 型结构,

30%为 $MgZn_2$ 型结构,只有少量属四层的六角 $MgNi_2$ 型结构.

（2）AB_5 型的 $AuBe_5$ 和 $CaCu_5$ 相

（i）$AuBe_5$ 型结构属立方晶系,空间群为 $F\bar{4}3m$,$Z=4$. 它的结构与 $MgCu_2$ 型（C15）结构相似. $AuBe_5$ 的分子式可以写成与 Mg_2Cu_4（$2MgCu_2$）相似的 $AuBeBe_4$. 在 $MgCu_2$ 结构中 8(a)等效点分别被 4Au 和 4Be 占据. 4Au 占据晶胞的面心位置. 另外 4 个位置 $\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\right)$,$\left(\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\right)\left(\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\right)$ 和 $\left(\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\right)$ 被 Be 占据,晶体的空间群从 $MgCu_2$ 型结构的 $Fd3m$ 转变为 $AuBe_5$ 型结构的 $F\bar{4}3m$. 但晶体结构中原子的占位模式相同. 因此 A 与 B 原子半径比的几何尺寸条件也应与 Laves 相近,即 $r_A/r_B\approx1.225$. 实验观察到的 $AuBe_5$ 型（见表 2.20）金属间化合物的 r_A/r_B 比值与理想值十分接近.

表 2.20　$AuBe_5$ 型化合物的点阵常数和 r_A/r_B 比值

化合物	点阵常数/Å	r_A/r_B
$AuBe_5$	6.685	1.27
$PdBe_5$	5.982	1.21
UNi_5	6.783	1.23
UCu_5	7.058	1.19

（ii）$CaCu_5$ 型结构的 AB_5 型化合物,虽然它的分子式与 $AuBe_5$ 相同,但由于这类化合物的 A 与 B 原子半径比 r_A/r_B 与 $AuBe_5$ 的 r_A/r_B 差别很大,从原子尺寸几何的观点,它们不能形成 $AuBe_5$ 型立方结构. 大量稀土 R 与过渡金属 T 的 r_R/r_T 在 1.39～1.52 之间形成 $CaCu_5$ 型结构的 RT_5 金属间化合物,它们是永磁材料研究的重要的基础结构. $CaCu_5$ 型结构属六角晶系,空间群为 $P6/mmm$,$Z=1$. A 原子占据 1(a)等效点,5B 原子分别占据 2(c)和 3(g)等效点. 晶体结构的透视图如图 2.20 所示. 部分具有 $CaCu_5$ 型化合物的点阵常数和 r_A/r_B 见表 2.21. 从表 2.21 可见,原子尺寸因素对于形成 $CaCu_5$ 型结构起着重要作用.

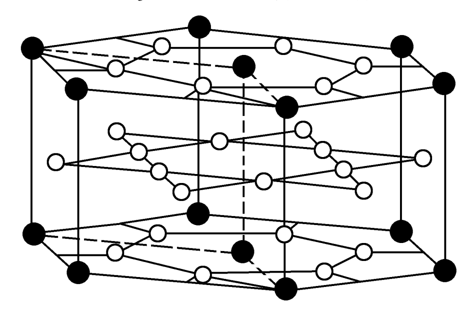


图 2.20　$CaCu_5$ 型晶体结构透视图

实圈●为 A 原子;空圈○为 B 原子

表 2.21　部分 $CaCu_5$ 型结构的点阵常数和 r_A/r_B 比值

化合物	$a/\mathring{A}$	$c/\mathring{A}$	a/c	r_A/r_B
RNi_5	4.841 ~ 5.014	3.961 ~ 4.006	1.22 ~ 1.26	1.40 ~ 1.52
RCo_5	4.863 ~ 5.105	3.964 ~ 4.016	1.21 ~ 1.29	1.39 ~ 1.50
$CaCu_5$	5.107	4.073	1.25	1.54
$CaNi_5$	4.960	3.948	1.26	1.59
$ThNi_5$	4.921	3.990	1.23	1.45
$ThCo_5$	4.950	4.039	1.23	1.44
$CaZn_5$	5.416	4.191	1.29	1.42
$LaZn_5$	5.427	4.226	1.28	1.35
$SrAg_5$	5.664	4.605	1.23	1.49
$BaAg_5$	5.708	4.635	1.23	1.55
$BaPt_5$	5.494	4.329	1.27	1.61
$BaAu_5$	5.660	4.567	1.24	1.55

注：R 稀土元素，除 Ce 外，点阵常数随稀土元素原子半径的增加而加大.

(3) $CaCu_5$ 型衍生化合物的几何因素

(i) 以 RT_5 结构为基础的衍生金属间化合物是探索新型永磁材料重要的研究对象. R_2T_{17} 是 3 个 RT_5 中有一个 R 被 2T 哑铃对有序替代，由于 2T 哑铃对有序替代的方式不同，已发现的有两种有序替代结构：六角晶系的 Th_2Ni_{17} 型结构($Z=2$)和菱形的 Th_2Zn_{17} 型结构($Z=3$). 稀土 R 除了 La，Eu 和人工放射元素 Pm 外都可以与过渡族元素 Co，Fe 形成 2∶17 的有序结构[23,24]，其中轻稀土与 Co，Fe 形成 Th_2Zn_{17} 型结构，重稀土与 Co，Fe 形成 Th_2Ni_{17} 型结构，中稀土与 Co，Fe 的化合物取决于合成和外界条件，两种结构类型均可形成. 除了 La，Ce，Pr，Nd，Pm 轻稀土外. 其他稀土与 Ni 形成 Th_2Ni_{17} 型结构化合物.

Th_2Ni_{17} 型和 Th_2Zn_{17} 型晶体结构的空间群分别为 $P6_3/mmc$ 和 $R\bar{3}m$. Th_2Ni_{17} 型和用六角对称表示的 Th_2Zn_{17} 型结构的透视图分别见图 2.21(a)和(b). 晶胞的边长 a 取 RT_5 的长对角线，$a=\sqrt{3}a_0$. 对于 Th_2Ni_{17} 型结构，哑铃对 2T 沿 z 轴只交替有序替代$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3}\right)$和$\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3}\right)$两个 R 位置，点阵常数 $c=2c_0$. 对于 Th_2Zn_{17} 型结构，哑铃对 2T 沿 z 轴则顺序有序替代(0,0)，$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3}\right)$和$\left(\frac{2}{3},\frac{1}{3}\right)$3 个 R 位置，因此 $c=3c_0$. a_0 和 c_0 是 RT_5 晶胞的点阵常数.

R_2T_{17} 型金属间化合物是由 RT_5 型结构衍生的[25]. 它们的形成也应该与组成元素的原子尺寸密切相关. 由于部分 AB_5 型结构的 A 原子，被一对 B 原子哑铃对替代，因而 r_A/r_B 比值对于 A_2B_{17} 型结构的稀土过渡族化合物比起 RT_5 型结构可以

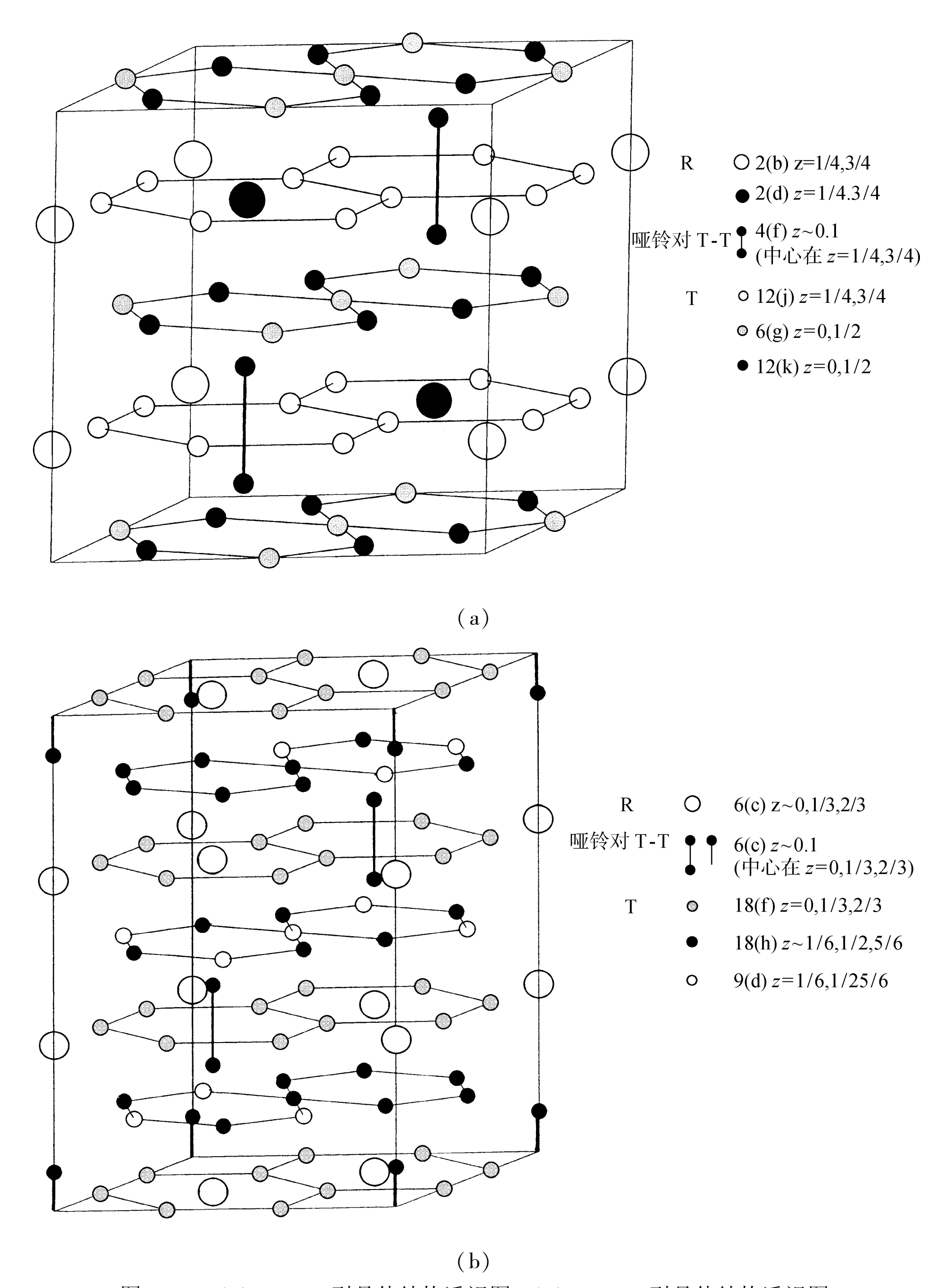


图 2.21 (a) Th_2Ni_{17} 型晶体结构透视图;(b) Th_2Zn_{17} 型晶体结构透视图

预期其存在的比值范围更小. 对于 RT_5 型,从表 2.21 可见,$r_A/r_B = 1.39 \sim 1.52$ 范

围. 根据形成 Th_2Ni_{17} 和 Th_2Zn_{17} 型结构的稀土元素与 Fe, Co, Ni 近 40 个化合物的结果[23, 24], $r_A/r_B = 1.40 \sim 1.46$.

在 La－Co 二元素中不存在"La_2Co_{17}"型化合物, 以及 Ni 与轻稀土 R 不形成 R_2Ni_{17} 型化合物, 这可能与 $r_R/r_T > 1.46$, 不符合形成这类化合物的几何条件有关. 在参考文献[26～32]中, 论述了一系列原子半径大于 Co 的第三组元 M, 部分替代 Co, 形成 $La_2Co_{17-x}M_x$ 化合物的可能性. 提高 Co 位原子的平均半径, 从而降低 r_{La}/r_{Co} 的比值, 实验表明 M = Ta, Nb, Mo, Ti, Mn, V 等 6 种元素可作为形成具有 Th_2Zn_{17} 型稳定的金属间化合物 $La_2Co_{17-x}M_x$ 的添加元素. Fe 在 Ti 存在的情况下也可部分替代 Co 形成 $La_2Co_{16-y}Fe_yTi$, $y = 0 \sim 7.0$. 所得结果见表 2.22. 从表 2.22 可见, 原子半径大的第三组元的元素形成 Th_2Zn_{17} 型结构的化合物所需的替代量比原子半径小的元素少. 同时从 M 的替代量计算的 Co 位平均原子半径, 所得的 r_R/r_T 仍然稍略超出比值的上限. 这可能意味这种原子的替代是择优占位, 而不是无序替代.

表 2.22　第三组元 M 的原子半径, 和在液 La 中的溶解焓 ΔH 以及形成 $La_2Co_{17-x}M_x$ 的成分范围

M	原子半径/Å(1)	ΔH/kJ· mol^{-1}(2)	x
Ta	1.47	+111	0.5～0.6
Zr	1.60	+4	—
Nb	1.47	+120	0.3～0.6
Mo	1.40	+102	0.4～1.2
Ti	1.46	+64	0.8～1.2
V	1.35	+69	0.8～1.2
Cr	1.28	+52	—
Mn	1.30	+3	1.0～4.0
Fe	1.27	+24	—
Co	1.25	+51	—
Ni	1.24	−81	—
Ga	1.39	−142	—
Al	1.43	−127	—
Si	1.34	−178	—

(1) 原子半径取 12 配位的数值.

(2) 无限稀溶液的溶解焓[33].

(ii) $ThMn_{12}$ 型的晶体结构, 也是由 $CaCu_5$ 型 RT_5 结构衍生而成的[25]. 两个 RT_5 晶胞中有一个 R 被哑铃对 2T 有序替代. 图 2.22 为 $ThMn_{12}$ 型结构的透视图. 它属四方晶系, 空间群为 $I4/mmm$, $Z = 2$, 点阵常数 $a = \sqrt{3}a_0$, $b = a \approx 2c_0$, $c = a_0$ (a_0, c_0 为原晶胞 $CaCu_5$ 型结构的点阵常数). 即晶胞的边长 a 取原晶胞的长对角线, c 取原晶胞的 a_0, 它的轴与长对角线呈直角, 另一四方晶胞的边长 b 约为原晶胞 c_0

值的两倍(它的轴向与 $CaCu_5$ 型原晶胞 z 轴平行). $b=0$ 和 $\frac{1}{2}$ 的平面相当于原晶胞的 $z=0$ 平面，即 R+2T 平面. $b=1/4$ 和 $3/4$ 平面相当于原晶胞的 $z=\frac{1}{2}$ 平面,即 3T 平面. 在 $b=0$ 矩形平面的中心 R 原子被垂直于 y 轴(即沿原晶胞的 z 轴)方向的 2T 哑铃对替代. 而 $b=\frac{1}{2}$ 平面,则是矩形的角位置的 R 原子被平行于 y 轴方向的 2T 哑铃对替代. 由于 a_0 不完全等于 $2c_0/\sqrt{3}$. $b\approx 2c_0$ 经替代调整后 $b=a\approx\sqrt{3}a_0$.

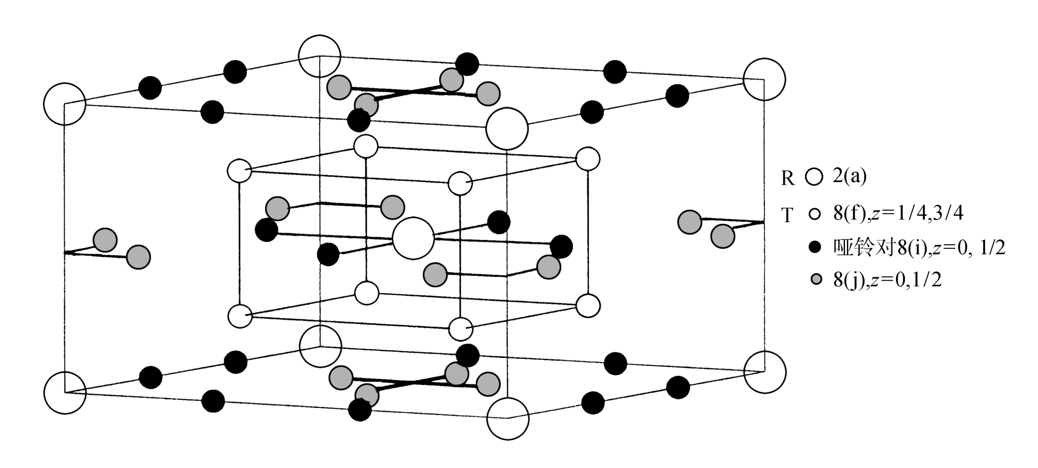


图 2.22　$ThMn_{12}$ 型晶体结构透视图

重稀土 R 与 Mn 可形成 $ThMn_{12}$ 型的化合物,但它与原子半径小于 Mn 的 Fe,Co 等元素不形成稳定的 $ThMn_{12}$ 型的二元化合物,这可能由于稀土/Fe(或 Co)原子半径比大于 $ThMn_{12}$ 型结构的要求. 当加入原子半径大于 Fe,Co 的第三组元 M=Ti,V,Cr,Mo,W,Nb,Si 等元素部分替代 Fe 或 Co 时,可形成相应的具有 $ThMn_{12}$ 型结构的化合物 $RT_{12-x}M_x$(T=Co, Fe)[34~37]. 对于 $RFe_{12-x}M_x$,不同的第三组元 M,稳定 $ThMn_{12}$ 型结构所需 M 含量是不同的. 一般而言,除 Si 外,在同一周期的稳定元素,其稳定量随原子序增加(即原子半径减少)而增大. 其稳定量:Cr>V>Ti,Mo>Nb. 在同一族随周期的增加(即原子半径增大)稳定量减少. 其稳定量:W<Mo<Cr,Nb<V. M=Si,Cr,V,Mo;$x\geq 2$;M=Ti,W;$x\approx 1\sim 1.2$;M=Nb,$x\approx 0.7$. r_R/r_T 约为 1.38~1.42.

无论对于离子晶体,还是金属间化合物,组成它们的离子或原子,都可以看成是圆球,组分间尺寸关系的几何因素在形成某种相结构类型时,起着重要的作用. 实际上有的化合物从化学组分配比,几何条件等均满足某一结构类型的要求,但未能观察到预期的结果. 例如有的 ABX_3 或 ABO_3 化合物,离子尺寸条件满足式(2.8)的要求,但它们并不形成钙钛矿型结构. 元素周期表的ⅢB 族(Sc 族,包括

La 系稀土元素)与 Cu 族元素组成 45 个 AB_2 型化合物,其原子半径比符合形成 Laves 相的几何要求. 但它们没有一个形成 3 种 Laves 相的任一种. 第三组元 M = Ga,Al,Si 的原子半径与其他作为添加元素 Ta,Nb,Mo,Ti,V,Mn 相比,符合作为 $La_2Co_{17-x}M_x$ 形成 Th_2Zn_{17} 型结构的添加元素的几何条件,但它们并没有形成 Th_2Zn_{17} 型化合物,而是多相的合金. 因此,离子或原子的几何尺寸是形成某种类型结构相的必要条件. 但它不是充分条件,同时离子或原子的有效半径还会受到周围环境极化作用等因素的影响. 某一结构类型的形成更重要的是还必须满足热力学能量最低要求.

2.7.3　结构稳定性的热力学因素

从热力学的观点来看,稳定结构的自由能最低,在常压下自由能 G 与热焓 H 和熵 S 的关系为 $G = H - TS$(T 为绝对温度). 目前准确测量自由能还比较困难. 但可以从对自由能影响比较大的焓或内能来估计某一结构的热力学稳定性.

1. 离子键晶体　离子键的强弱可用晶体点阵能的大小来表示. 点阵能是指在 0K 时,1mol 离子化合物中的阳、阴离子,由相互远离的气态,结合为离子晶体时,所释放出的能量. 所释放的能量愈大,离子键愈强、晶体愈稳定. 玻恩(Born)根据质点间的相互作用力推导得 1mol 的点阵能 U 为:

$$U = N_0 Z_1 Z_2 \left(\frac{e^2 A}{d_{(AX)}} - \frac{B}{d^n_{(AX)}} \right) \tag{2.9}$$

式中 N_0 为阿伏加德罗常数,Z_1,Z_2 为阳、阴离子的电价,e 为电子的电荷,$d_{(AX)}$ 为阳、阴离子的间距. 括号中的第一项为电荷间的引力. 第二项为斥力,A 为马德隆(Madelung)常数. B 为与晶体压缩率有关的常数.

当晶体中引力和斥力处于平衡状态. 对应离子间距 $d_{(AX)}$ 的能量为最小值. 即点阵能 U 对 $d_{(AX)}$ 的一级导数为 0.

$$\frac{\partial U}{\partial d_{(AX)}} = N_o Z_1 Z_2 \left(-\frac{e^2 A}{d^2_{(AX)}} + \frac{nB}{d^{n+1}_{(AX)}} \right) = 0 \tag{2.10}$$

$$B = \frac{e^2 A d^{n-1}_{(AX)}}{n} \tag{2.11}$$

将式(2.11)代入式(2.9)得

$$U = N_o Z_1 Z_2 \frac{e^2 A}{d_{(AX)}} \left(1 - \frac{1}{n} \right) \tag{2.12}$$

Madelung 常数 A 与晶体的结构有关,例如对于 NaCl 型的晶体. 每个 Na^+ 离子的周围有:

6 个距离为 $d_{(AX)}$ 的 Cl^-,

12 个距离为 $\sqrt{2} d_{(AX)}$ 的 Na^+,

8 个距离为$\sqrt{3}d_{(AX)}$的 Cl^-，

6 个距离为 $2d_{(AX)}$ 的 Na^+，

…

A 即代表$\left[\frac{6}{\sqrt{1}}-\frac{12}{\sqrt{2}}+\frac{8}{\sqrt{3}}-\frac{6}{\sqrt{4}}\cdots\right]$这一级数的加和值为一常数，称为 Madelung 常数.

n 值对于不同的物质在 5 ~ 12 之间，大部分物质的 n 值接近 9. 取 $n=9$，对于大部分物质，它引起的点阵能的偏差不超过 3% ~5%.

几种常见结构类型的 Madelung 常数见表 2.23. 从表 2.23 可见，$\alpha=2A/\sum m$ 接近常数. $\sum m$ 为化合式中离子数目总和. α 随配位数的变化与离子有效半径随配位数的变化的趋势是相同的. 因此在结构未知的情况下，可用 NaCl 型结构的 Madelung 常数和离子间距用六配位的阳、阴离子半径和 $r_+ + r_-$ 来表示，式(2.12)可简化为：

$$U = 1071.5\frac{\sum m \cdot Z_1 Z_2}{r_+ + r_-}(\text{kJ/mol}) \tag{2.13}$$

表 2.23　几种常见结构类型的马德隆(Madelung)常数

结构类型	配位数	马德隆常数 A	化合式离子总数 $\sum m$	$\alpha=2A/\sum m$
NaCl	6:6	1.748	2	1.748
CsCl	8:8	1.763	2	1.763
六角 ZnS	4:4	1.641	2	1.641
立方 ZnS	4:4	1.638	2	1.638
CaF_2	8:4	2.520	3	1.680
TiO_2	6:3	2.408	3	1.605
CdI_2	6:3	2.360	3	1.573
$\alpha-Al_2O_3$	6:4	4.172	5	1.669

图 2.23 示出的是 CsCl 型、NaCl 型、立方 ZnS 型的离子晶体结构的点阵能的静电部分与离子半径比 r_+/r_- 的关系. 从能量观点也可以看出不同结构类型离子晶体，所存在稳定的离子半径比 r_+/r_- 的范围.

2. 金属间化合物

(1) 从表 2.22 可见，对于形成 Th_2Zn_{17} 型的 $La_2Co_{17-x}M_x$ 稳定元素 M，除了必须满足原子尺寸的几何要求外. 它们在 La 中的溶解焓为正值. 即 M 与 La 的相互作用很小. 而 Al、Ga、Si 等元素虽然原子半径符合要求，但从热力学的观点，它们在 La 中的溶解焓为负值，且它们比被替代的元素 Co 与 La 具有更大的化合能力. 因而它们不能被用作形成 $La_2Co_{17-x}M_x$ 的稳定元素.

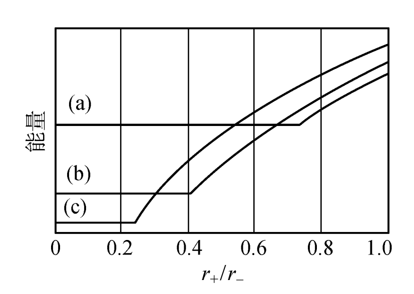


图 2.23　CsCl(a),NaCl(b)和立方 ZnS(c)离子晶体点阵能的静电部分与离子半径比 r_+/r_- 的关系

具有 Th_2Zn_{17} 型结构的 $La_2Co_{17-x}M_x$ 化合物,每单胞含 3 个化合式单位,空间群为 $R\bar{3}m$. 6La 占据6(c)等效点,51(Co,M)分别占据 6(c),9(d),18(f)和 18(h)等效点. 6(c)近邻中只有一个 La 原子,18(h)的近邻有 3 个 La 原子,9(d)和 18(f)均有两个近邻 La 原子. $La_2Co_{16}Ti$ 的中子衍射结构分析结果表明[38],Ti 原子全部占据近邻只有 1 个 La 原子的 6(c)等效点. 对于 Mn,由于它在 La 中的溶解焓接近于 0,可占据其他等效点,因而 Mn 的替代量可达 $x=4$. 由于第三组元 M,作为 $La_2Co_{17-x}M_x$ 化合物的稳定元素,首先占据 6(c)位置. 因此对 M 元素的要求,除了原子半径的几何尺寸外,还必须满足热力学条件.

对于 $Nd_2Fe_{17-x}M_x$(M = Al,Si,Ti,V,Cr,Mn,Co,Ga,Nb,Mo,W)化合物[39,40],M 替代 Fe的位置的研究结果表明:M = Al,Si,Co,Ga 择优替代近邻有 3 个 Nd 的 18(h)的 Fe,这些元素与 Nd 的混合焓为负值,Nd-(Al,Si,Ga,Co)相互作用比较强. M = Ti,V,Cr,Mn,Nb,Mo,W;由于它们与 Nd 的混合焓为正值,这些元素择优替代近邻只有 1 个 Nd 的 6(c)位置的 Fe. $Gd_2Fe_{17-x}Si_x$,($x=1,2$)[41],Si 与 Gd 的混合焓为负值,Si 也是择优替代 18(h)位置的 Fe.

(2) $R(T_{1-x}M_x)_{12}$,T = Fe,Co,属 $ThMn_{12}$ 型结构,空间群为 $I4/mmm$,每单胞含两个化合式单位,2R 占据 2(a)等效点. 24 个(T,M)分别占据 8(i)、8(j)和8(f)3 个等效点. 8(i)、8(j)和8(f)3 个等效点的近邻配位环境是不相同的. 8(i)最近邻只有 1 个 R 原子. 8(j)和 8(f)位置近邻各有两个 R 原子. 结构分析结果表明,对于 $R(Fe,M)_{12}$化合物,M = Ti,V,Mo,Cr,Nb 优先占据 8(i)等效点,而 M = Si 则择优占据 8(j)和 8(f)位置. 根据 Miedema 半经验方法计算的混合焓[32],Ti,V,Mo,Cr,Nb 等元素与稀土的混合焓为正值,而 Si 与稀土的混合焓则为负值,因此从热力学的观点,Si 比 Ti,V,Mo,Cr,Nb 等元素更倾向于占据配位多面体含稀土多的等效点. 由于稳定成相元素 M 在 $R(T,M)_{12}$的结构中, M 可以占据任一等效点; 它与在 $La_2Co_{17-x}M_x$ 化合物中, M 必须首先占据 Th_2Zn_{17}型 6(c)位置的情况不同. 因此 M 的几何因素对稳定$R(T,M)_{12}$型化合物起主要作用. M 在结构中的占位则是

热力学因素起主要作用.

(3) $R_3(Fe,Ti)_{29}$型结构也是由具有 $CaCu_5$ 型结构的原晶胞 RT_5 衍生而来. $R_3(Fe,M)_{29}$属单斜晶系[41,42]. 空间群为 $A2/m$,每单胞含两个化合式单位,6R 分别占据2(a) +4(i)等效点,58 个(Fe,M)分别占据 11 个等效点:2(c) +4(e) +4(g) +4 个4(i) +4 个8(j). 晶体结构见图2.24. 它是由10 个 RT_5 原晶胞中的4个 R 被哑铃对 2T 有序替代.

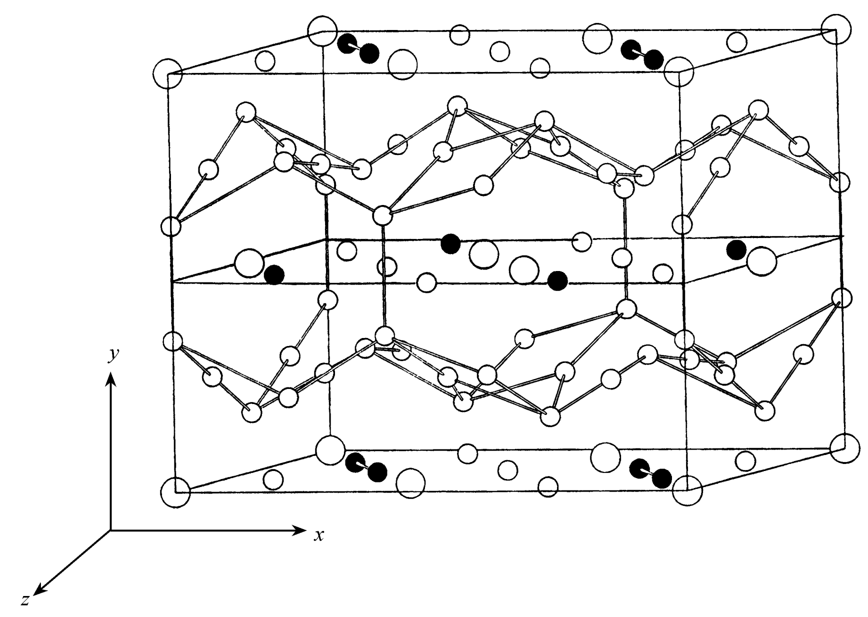


图2.24 $R_3(Fe,Ti)_{29}$晶体结构透视图

大圆圈为 R,小圆空圈为(Fe,Ti), ●—● 和 ● 为哑铃对

稀土 R 与 Fe 不能直接形成 $R_3(Fe,Ti)_{29}$型的二元化合物,第三组元 M 的加入是形成3:29相所必要的. 对于不同的稀土 R = Ce,Pr,Nd,Sm,Gd,Tb,Dy,Ho,Y 等,参考文献[43 ~57]已报道的稳定元素 M 有 Ti,V,Cr,Mn,Nb,Mo,Ta,W 等,可形成 $R_3(Fe,M)_{29}$化合物,在形成稳定$R_3(Fe,M)_{29}$化合物的基础上,其中 R 还可以是两种或两种以上稀土元素的混合,Fe 可部分被 Co,Ni 等过渡族元素替代. 已发现的可作为3:29 相稳定元素均在元素周期表 Fe 的左边,即其电负性小于 Fe,原子半径大于 Fe,与稀土的混合焓为正值或接近于 0,与稳定元素的电子组态无关,第四,五,六周期的过渡族元素均可能作为稳定元素,见表 2. 24.

在表2. 24 所列的8 种稳定元素中,除了 Nb 外,其他7 种作为稳定元素都必须在1100℃上下长时间退火,而后淬炼才能获得 $R_3(Fe,M)_{29}$的稳定相. 稳定 $R_3Fe_{29-x}M_x$ 化合物 M 的含量 x 与 M 的原子半径以及 R 元素有关. 一般而言,对于

同一种稀土 R 的 3∶29 化合物,在同一周期内随 M 原子半径的增加,x 减小. 对于同一稳定元素 M,轻稀土 $R_3(Fe,M)_{29}$化合物 M 含量高于重稀土化合物.

表 2.24　$R_3Fe_{29-x}M_x$ 化合物 M 的原子半径与 R – M 的混合焓和单相成分范围

稳定元素 M	M 原子半径/Å	R – M 混合焓/kJ· mol^{-1}		M 成分范围 x	参数文献
		R = La	R = Y		
Ti	1.46	+64	+51	0.5 ~ 1.8	[44 ~ 47,49,51]
V	1.35	+69	+54	1.0 ~ 3.2	[48 ~ 51]
Cr	1.28	+52	+35	1.0 ~ 6.0	[47 ~ 49]
Mn	1.30	+8	–5	9.0 ~ 12.0	[47]
Nb	1.47	+120	+101	0.9 ~ 1.3	[53 ~ 56]
Mo	1.40	+102	+81	0.9 ~ 1.3	[51,52]
Ta	1.47	+111	+93	0.4 ~ 0.7	[57]
W	1.41	+104	+81	0.7 ~ 0.9	[51,58]

注:① 原子半径取 12 配位的数值

② 同一种 M 与 R 的混合焓随稀土原子序的增加,混合焓正值减少,Mn 与轻稀土的混合焓为正值,与重稀土的混合焓为负值[33,59]. 同一稀土与 M 的混合焓在同一周期随 M 原子序的增加正值下降.

③ 对于不同的稀土元素,稳定 3∶29 化合物的 M 成份范围略有差异.

Yelon 等用中子衍射方法测定了 $Nd_3Fe_{29-x}M_x$(M = Ti,Cr,Mn)的晶体结构和 M 原子的分布[49]. 由于 Nb,Mo,Ta,W 等稳定元素,X 射线原子散射因子与 Fe 差别较大,可以根据 X 射线粉末衍射数据,用 Rietveld 峰形拟合法精修了 $Gd_3Fe_{29-x}M_x$(M = Nb,NbMo,Ta,W)的晶体结构和 M 原子的择优占位[54,55,57,58]. 所得结果见表 2.25.

从表 2.25 可见,在 $R_3(Fe,M)_{29}$ 化合物中,铁晶位共有 3 种不同的配位形式:4(g),4(i_3)和 4(i_4)晶位的近邻有一个稀土 R 和 13 个(Fe,M)原子相配位;2(c),4(e),4(i_1),8(j_1),8(j_2)和 8(j_4)晶位的近邻配位原子为 2R 和 10(Fe,M);而 4(i_2)和 8(j_3)晶位的近邻配位原子为 3R 和 9(Fe,M). (Fe,M) – (Fe,M)的平均原子间距在 11 个(Fe,M)晶位中,也可以分成三组:2(c),4(e)和 8(j_4)平均原子间距最短,其间距为 2.50 ± 0.02Å;其次为 4(i_1),4(i_2),8(j_1),8(j_2)和 8(j_3)5 个晶位,平均原子间距为 2.57 ± 0.03Å;最长的平均原子间距为 4(g),4(i_3),4(i_4)3 个晶位,其间距为 2.69 ± 0.03Å.

$R_3Fe_{29-x}M_x$ 的稳定元素 Ti,V,Cr,Mn,Nb,Mo,Ta,W 的原子半径大于 Fe. 除了 Mn 与稀土的混合焓接近 0 外,其余 7 种元素与稀土的混合焓均为正值[33,59]. 它们与稀土元素的亲合力很小,从热力学观点,它们在结构中应尽可能地与稀土 R 原子少接触,在 $R_3(Fe,M)_{29}$ 结构中稳定元素含量比较少的 Ti,Nb,Mo,Ta,W 择优占据近邻稀土原子配位最少(只有1个),也是平均原子间距最大的4(g),4(i_3)和

表 2.25 $Nd_3Fe_{29-x}M_x$ 和 $Gd_3Fe_{29-x}M'$晶体结构的 M,M′的占位

等效点	原子参数[①]			近邻原子数	平均键长/Å[②] R(Fe)－Fe	M,M′原子占有率%[③]						
	x	y	z			M＝Ti, x＝1.24	M＝Cr, x＝5.48	M＝Mn, x＝11.2	M′＝Nb, x＝1.0	M′＝(Nb,Mo), x＝1.0	M′＝Ta, x＝0.54	M′＝W, x＝0.82
2(a)	0	0	0	20Fe	3.14(3)	100Nd	100Nd	100Nd	100Gd	100Gd	100Gd	100Gd
4(i)	0.401(2)	0	0.815(2)	19Fe	3.15(3)	100Nd	100Nd	100Nd	100Gd	100Gd	100Gd	100Gd
2(c)	1/2	0	1/2	2R＋10Fe	2.50(2)	0	0	2.6	0	0	0	0
4(e)	0	1/4	1/4	2R＋10Fe	2.51(2)	0	6.6	19.4	0	0	0	0
4(g)	0	0.363(4)	0	1R＋13Fe	2.69(3)	10.3	48	73.2	29.0	27.4	9.4	13.2
4(i_1)	0.110(2)	0	0.722(5)	2R＋10Fe	2.58(3)	0	19.2	40.4	0	0	0	0
4(i_2)	0.292(2)	0	0.095(2)	3R＋9Fe	2.57(3)	0	0	32.8	0	0	0	0
4(i_3)	0.259(1)	0	0.523(1)	1R＋13Fe	2.70(2)	30.5	66.8	76.2	7.1	8.3	11.6	14.6
4(i_4)	0.140(5)	0	0.298(6)	1R＋13Fe	2.69(2)	21.4	51.6	78.6	13.9	14.3	5.8	13.2
8(j_1)	0.630(3)	0.142	0.684(2)	2R＋10Fe	2.58(2)	0	15.4	36.6	0	0	0	0
8(j_2)	0.802(2)	0.219(4)	0.089(2)	2R＋10Fe	2.58(2)	0	20.4	37.4	0	0	0	0
8(j_3)	0.404(1)	0.250(1)	0.067(7)	3R＋9Fe	2.57(2)	0	0	31.1	0	0	0	0
8(j_4)	0.197(2)	0.252(2)	0.155(2)	2R＋10Fe	2.50(1)	0	5.1	13.7	0	0	0	0

① 括号中数字为不同稀土元素 R 和稳定元素 M,M′时,原子参数的变化范围。

② 括号中数字为不同稀土元素 R 和稳定元素 M,M′的 3:29 化合物,在不同等效位置平均键长的变化范围。

③ 占有率的剩余部分为 Fe 原子。

4(i_4)晶位. V 原子由于中子散射因子接近 0,并与 Fe 的 X 射线散射因子相近,V 在结构中的占位未被研究. Cr 原子含量较高 $x=5.48$. 它首先择优占据近邻只有一个 R 原子的 4(g),4(i_3)和 4(i_4)晶位,占有率为 48% ~67%. 对于近邻有三个 R 原子的 4(i_2)和 8(j_3)晶位,它们的平均原子间距并非最短,而 Cr 的占有率为 0. 剩余的 Cr 原子分别占据近邻有两个 R 原子的 4(e),4(i_1),8(j_1),8(j_2)和 8(j_4)5 个晶位,其中属平均原子间距最短的 4(e)和 8(j_4)晶位占有率为 5% ~7%,而平均原子间距居中等的4(i_1),8(j_1)和 8(j_2)3 个晶位占有率为 15% ~20%. 因此可以看出稳定元素的择优占位除了混合焓起着主要作用外,几何因素也起着重要的作用. Mn 与稀土元素的混合焓接近于 0,因而在结构中原子的分布热力学的因素不起明显的作用,几何因素将起着主要的作用,在 $Nd_3Fe_{29-x}Mn_x$ 的结构中,Mn 含量 $x=11.2$ 时,Mn 首先占据平均原子间距最大、也是近邻只有一个 R 的 4(g),4(i_3)和 4(i_4)3 个晶位,其占有率为 73% ~79%,其次占据平均原子间距中等的 4(i_1),4(i_2),8(j_1),8(j_2)和 8(j_3)5 个晶位,其占有率为 30% ~40%,而平均原子间距最短的4(c),4(e)和 8(j_4)3 个晶位占有率只有 2.0% ~20.0%. 用几何因素可以满意地解释了 Mn 原子在结构中的占位分布.

2.7.4　结构稳定的电子浓度因素

在 Cu－Sn 二元素中,含 Sn 量为 17at%,近似相当于化学式 $SnCu_5$. 从 $SnCu_5$ 的化学式和几何尺寸 $r_{Sn}/r_{Cu}=1.23$,如果几何因素起主要作用,预期它应形成 $AuBe_5$ 型结构. 但实际上 $SnCu_5$ 形成了具有体心立方 A2 的 β 相结构. 此外在 Cu－Al体系中,Cu_3Al 的合金也具有 A2 型 β 相结构. 这些例子说明了在合金体系中存在着一类化学式和原子尺寸几何因素对所形成的结构不起主要作用的金属合金相.

Hume－Rothery 根据金属间化合物结构不能用化学式和几何尺寸加以解释的实验结果,于 1926 年提出在化学性质不同的许多体系中,存在着不同组合(不同化学式)的 β 相(包括 A2 和有序 B2 结构),γ 相(每单胞含 52 个原子的 γ 黄铜相及其空位有序或畸变结构)和 ε 相(包括六角密堆积 A3 型及其有序相). 它们不是取决于组成元素的配比和性质,或基于价键概念和几何因素,而是取决于晶体结构中价电子数和原子数目的比值(电子浓度),与化学式中的原子数目以及提供电子的具体原子关系不大. 在 Cu－Zn 体系中 β(CuZn)、γ(Cu_5Zn_8)和 ε($CuZn_3$)相在单胞中的价电子总数/原子总数的比值分别为 3/2、21/13 和 7/4. 为便于记住把这些比值表示为 21/14,21/13 和 21/12. 这个经验规律,通常称为 Hume－Rothery 规则[60]. 这种由电子浓度(电子数/原子数)所决定的相结构的化合物,被称为“电子化合物”或“电子相”. 部分电子化合物见表 2.26. 由于金属间化合物可能存在固溶区,β、γ、ε 相可在一定的电子浓度范围内稳定存在.

表 2.26 部分电子化合物[60]

电子浓度 3/2(21/14)			电子浓度 21/13		电子浓度 7/4(21/12)
β相	μ相	ζ相	γ相		ε相
CuBe	Cu_5Si	Cu_3Ga	Cu_5Zn_8	Au_5Cd_8	$CuZn_3$
CuZn	AgHg	Cu_5Ge	Cu_5Cd_8	Au_9In_4	$CuCd_3$
Cu_3Al	Ag_3Al	AgZn	Cu_5Hg_8	Mn_5Zn_{21}	Cu_3Sn
Cu_5Sn	Au_3Al	AgCd	Cu_9Al_4	Fe_5Zn_{21}	Cu_3Ge
AgMg	$CoZn_3$	Ag_3Al	Cu_9Ga_4	Co_5Zn_{21}	Cu_3Si
AuMg		Ag_3Ga	Cu_9In_4	Ni_5Be_{21}	$AgZn_3$
AuZn		Ag_3In	$Cu_{31}Si_8$	Ni_5Zn_{21}	$AgCd_3$
AuCd		Ag_5Sn	$Cu_{31}Sn_8$	Ni_5Cd_{21}	Ag_3Sn
FeAl		Ag_7Sb	Ag_5Zn_8	Rh_5Zn_{21}	Ag_5Al_3
CoAl		Au_3In	Ag_5Cd_8	Pd_5Zn_{21}	$AuZn_3$
$CoZn_3$		Au_5Sn	Ag_5Hg_8	Pt_5Be_{21}	$AuCd_3$
NiAl			Ag_9In_4	Pt_5Zn_{21}	Au_3Sn
NiGa			Au_5Zn_8	$Na_{31}Pb_8$	Au_5Al_3
NiIn					
PdIn					

由电子浓度决定的金属间化合物的相结构,包括着它们的有序、空位或畸变的结构,即只需要原子分布的相座相同,即被认为属于同一种相结构. Hume - Rothery规则的提出是纯经验的,但可以用 Brillouin 区现代金属理论加以满意的解释,并对电子化合物的性质有所阐明.

β相:电子浓度为3/2(实际存在范围为1.36~1.59),不同的金属原子在点阵中无序分布时,属体心立方,空向群为 $Im3m$ 的 A2 型结构(如同 α - Fe). 当两组分在晶胞中等原子数有序分布时,则属于简单立方,空间群为 $Pm3m$ 的 B2 型结构(如同 CsCl).

此外电子浓度为3/2 的尚有 μ相(电子浓度为1.40~1.54)和 ζ 相(电子浓度为1.32~1.83). 但它们的结构与 β 相不同, μ 相属复杂立方结构,空间群为 $P4_132$,每单胞 20 个原子的 A13 型结构(如同 β - Mn),它被研究的相对较少. ζ 相则属六角晶系,六角密堆积的无序或有序相,空间群为 $P6_3/mmc$.

γ 相:电子浓度为21/13(实际存在范围为1.54~1.70). 它是由27(3×3×3)个小体心立方体,每个小立方体含两个原子,堆积而成的大立方晶胞. 在大立方晶胞的体心位置和角位置为空缺,每单胞含 52 个原子的立方相.

γ 相 52 个原子在晶胞中不同分布和对理想位置偏离的不同. 而形成对称性稍略有不同的 3 种立方相:γ_1、γ_2 和 γ_3. γ_1 相属 $D8_1$ 型结构,空间群为 $Im3m$. 其代表性的化合物为 Fe_3Zn_{10},每单胞含 4 个化合式单位,原子在晶胞中的占位为:12Fe 占据 12(e)等效点($x00$),$x\sim1/3$;40Zn 分别占据 16(f)(xxx),$x\sim1/6$ 和

24(h)(xx0),$x \sim 1/3$ 等效点. 它是三种 γ 相中对称性最高的一种. γ_2 相属 $D8_2$ 型结构,空间群为 $I\bar{4}3m$. 其代表性的化合物为 Cu_5Zn_8,$Z=4$,20Cu 分别占据 8(c)(xxx),$x=0.828$ 和 12(e)(x00),$x=0.355$ 等效点;32Zn 分别占据 8(c)(xxx),$x=0.110$ 和 24(g)(xxz),$x=0.313$,$z=0.036$ 等效点. 与 γ_1 相相比,$I\bar{4}3m$ 空间群的 24(g)等效点,当 $z=0$ 时,即与 $Im3m$ 空间群的 24(h)等效点等价. $I\bar{4}3m$ 空间群的 12(e)等效点与 $Im3m$ 空间群的 12(e)相同. Fe_3Zn_{10} 结构中 Fe 占据的 16(f)等效点,在 Cu_5Zn_8 的 γ_2 相中分解为 $x_1+x_2 \neq 1$ 的两个 8(c)等效点,它们分别由 8Cu 和 8Zn 占据. γ_1 相和 γ_2 相的原子分布的相座是相同的,只是 Cu 与 Zn 在 γ_1 相中 16(f)的有序分布,且 $x_{Cu}+x_{Zn}$ 接近于 1. 由于部分原子位置偏离,而不等于 1,而使得对称性稍略下降,见图 2.25 所示. γ_3 相属 $D8_3$ 型结构,空间群为 $P\bar{4}3m$. 其代表性的化合物为 Cu_9Al_4,$Z=4$,36Cu 分别占据 3 个4(e)(xxx),6(f)(x00),6(g)$\left(x\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)$和 12(i)(xxz)等效点;16Al 分别占据 4(e)和 12(i)等效点. 它与 γ_2 黄铜相的结构非常相近,但它是初基晶胞. γ_2 相的每一个等效点系都分解为两个接近等价或完全等价的等效点系. 即在 $I\bar{4}3m$ 空间群的 Cu_5Zn_8 结构中,Cu 占据的8(c)分解为 $P\bar{4}3m$ 空间群的 Cu_9Al_4 结构中 Cu 占据的两个 4(e),$x=0.331$ 和 $x=0.828$. Zn 占据的8(c)分解为两个4(e),分别由 Cu($x=0.601$)和 Al($x=0.112$)占据. 12Cu 占据的12(e)位置分解为 Cu 占据的 6(f)($x=0.356$)和 6(g)

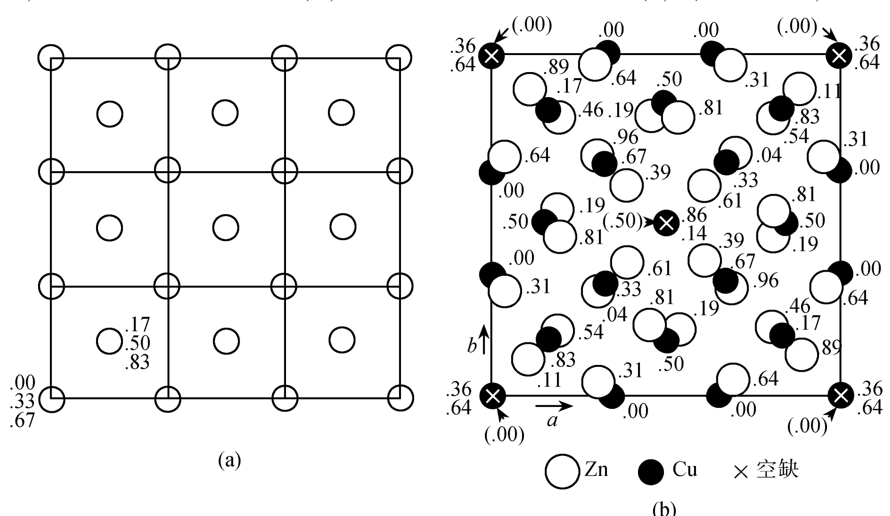


图 2.25　γ_2 黄铜相(Cu_5Zn_8)结构沿 z 轴投影图,原子旁的数目为 z 值

(a) 由 27 个体心立方晶胞堆积的理想结构,共 54 个原子组成;(b) (000)和$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$两个位置为空缺,其他原子相互移动,构成由 52 个原子组成的 $D8_2$ 型 γ_2 黄铜结构

($x=0.856$),Zn 占据的 24(g)分解为两个 12(i)位置,分别由 12Cu($x=0.312,z=0.036$)和 12Al($x=0.812,z=0.536$)占据.

3 种 γ 相的结构差异仅是由于不同原子的有序分布或某些原子偏移对称面或对称中心. 而使得它们的空间群从 γ_1 的 O_h^9-Im3m,失去对称面下降为 γ_2 的 $T_d^3-I\bar{4}3m$. 继而又失掉对称中心转变为 γ_3 的 $T_d^1-P\bar{4}3m$. 由于 3 种 γ 相结构的相似性,它们易于混生共存. 另外还可能由于晶胞的畸变,使对称性下降为菱形、三角、四方或正交晶系,但只要它们的相座与 γ 相相同,就可以把它们看成是 γ 相的畸变结构.

ε 相:电子浓度为 7/4(实际存在的范围为 1.65~1.89). 当不同原子在点阵中无序分布时,属六角密堆积的结构,空间群为 $P6_3/mmc$ 的 A3 型结构,每单胞含两个原子,占据该空间群的 2(c)等效点$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}\right)$. 如果化合式为 AB_3 或 A_3B 的金属间化合物的 A 与 B 原子有序排列,虽然它们的空间群仍为 $P6_3/mmc$,每单胞含两个化合物单位,8 个原子分别占据 2(c)$\left(\frac{1}{3},\frac{2}{3},\frac{1}{4}\right)$和 6(h)$\left(x,2x,\frac{1}{4}\right)$等效位置,属 DO_{19} 型结构. 点阵常数 c 值与 A3 型结构相同,a 值加大一倍,属于这一类型的部分化合物见表 2.26. 此外电子浓度为 1.32~1.83 范围的 ζ 相和电子浓度为 1.93~2.00 的 η 相,也形成六角密堆积 A3 型结构.

从表 2.26 可见,形成"电子相"金属间化合物的主要合金体系为:ⅠB 副族的 Cu,Ag,Au 或ⅧB 过渡金属 Fe,Co,Ni 等与ⅡB 族的 Zn,Cd,Hg,ⅢA 族的 Al,Ga,In,ⅣA 族 Si,Ge,Sn,VA 族的 Sb 等体系的合金. 金属元素所提供价电子数以填满 d^{10} 壳层后的多余电子为价电子. 例如ⅠB 族元素,d^{10} 层满后,外层只有一个 s 电子,因此它的价电子数为 1. ⅡB 族元素有两个 s 电子,它们的价电子数为 2. ⅢA 族元素除了两个 s 电子外,还有一个 p 电子,它的价电子数为 3. ……依此类推. ⅣA族元素的价电子数为 4. ⅤA 族元素的价电子数为 5. 对于ⅧB 族过渡金属 Fe,Co,Ni,Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt,由于它们的 d 壳层的电子未填满. s 电子(1 个或 2 个)可向未填满的 d 壳层填,因此可以认为在形成金属间化合物时,过渡金属元素不提供价电子,它们的价电子数为 0. 实际上过渡金属 Pd 的电子组态为[Kr]$4d^{10}$,它并不存在 s 电子.

2.7.5　极化对晶体结构的影响

把元素的原子或离子看成是刚性圆球,这个概念只能应用于一级近似的情况. 实际上离子在电场下就要发生极化作用. 极化作用的结果使离子圆球模型被破坏,离子间的距离短于相应离子的半径之和. 极化作用的增强使配位数减小,并导致典型的离子结构向分子结构过渡.

离子半径愈大,所带的负电荷愈多的阴离子愈容易被极化. 对于阳离子,离子半径愈小,所带正电荷愈多,则它被极化的程度愈低,而它极化邻近离子的能力愈大. 在同一族里,被极化程度随周期数增加而增大. 同时,外电子壳相当于隋性气体(最外层为 8 个电子)的阳离子,如 Na^+,Ca^{2+} 等,极化邻近离子的能力和本身被极化程度都低于带有 18 个外壳电子的阳离子,如 Cu^+,Ag^+ 等.

极化离子的偶极矩 μ 正比于电场强度 E,并等于移动电荷 Ze 与荷电质点重心距离 d 的乘积 $\mu = Zed = \alpha E$,α 为离子的变形系数或极化率. α 值在不同的结构中接近于常数. α 值随离子半径和电荷数的变化见表 2.27.

表 2.27　离子的极化率 α 随离子半径 r 和电荷数的变化

阳离子	r_+/Å	$\alpha(10^{-24})$	阴离子	r_-/Å	$\alpha(10^{-24})$
Li^+	0.76	0.075	F^-	1.33	0.99
Na^+	1.02	0.21	Cl^-	1.81	3.05
K^+	1.38	0.87	Br^-	1.96	4.17
Rb^+	1.52	1.81	I^-	2.20	6.28
Cs^+	1.67	2.79			
Na^+	1.02	0.21	O^{2-}	1.40	3.12
Mg^{2+}	0.72	0.12	S^{2-}	1.84	7.25
Al^{3+}	0.54	0.065	Se^{2-}	1.98	8.4
Si^{4+}	0.40	0.043	Te^{2-}	2.21	9.6

在具有同一配位数的离子半径比 r_+/r_- 范围内,由于离子的极化性质不同,将会导致结构类型的改变. 例如 AB_2 型离子半径比 r_+/r_- 在 0.73 ~ 0.41 范围内的化合物,其配位数为 6∶3. TiO_2(0.48),$CdCl_2$(0.52),CdI_2(0.43),HgI_2(0.46),其极化程度顺序增加,括号中的数字为 r_+/r_- 值,结构从离子 – 共价性随着极化影响的增加,过渡到层状结构,而后转变为分子结构.

此外,极化的影响还表现在配位数的降低,例如 $Ca(OH)_2$,Ca^{2+} 和 OH^- 的离子半径分别为 1.00 和 1.37Å,r_+/r_- 比值为 0.73,如果不受极化的影响,本可形成配位数为 8∶4 的萤石型结构,但是由于存在着固定的偶极矩,具有很强的极化作用,$Ca(OH)_2$ 实际上形成 CdI_2 型的层状结构,其配位数降低为 6∶3.

§2.8　晶体结构表示法

2.8.1　带原子参数与无参数的结构

在各种各样的晶体结构中,有的晶体,原子在结构中所占据的等效点系具有可变的参数(x,y,z);这类结构的(x,y,z)值的变化,并不导致晶体的对称性的改变.

对于这样一类的结构,要准确知道原子的位置,不仅要测定晶体的结构类型(或空间群及原子所占据的等效点系)和点阵常数,还要知道原子参数,这样一类的晶体结构称为带有原子参数的结构. 另一类晶体结构与此不同,原子所占据的等效点系不带有原子参数. 在这样一类的晶体结构中只要知道晶体的结构类型(或空间群及原子所占据的等效点系)以及点阵常数,就可以确定原子的全部位置,这类结构称为无参数的结构.

带参数的结构,根据其所带原子参数的数目,还可以分类,带一个原子参数的结构称为单参数结构. 带有两个或两个以上原子参数的结构称为多参数结构. 如金红石型的 TiO_2,属四方晶系,空间群为 $P4_2/mnm$,每个单胞的化合式单位 $Z=2$,2 个 Ti 占据 2(a)等效点,其原子坐标为 (000);$\left(\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}\right)$. 4 个 O 占据 4(f)等效位置,其原子坐标为 $(xx0)$;$(\bar{x}\bar{x}0)$;$\left(\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}\right)$;$\left(\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}\right)$. 在原子参数中只有一个变量 x,称为单参数结构. 原子参数 x 变化,晶体结构类型不变,但配位体的形状将发生变化. 表 2.28 列出具有金红石结构的 TiO_2,MgF_2,SnO_2 三种晶体点阵常数和原子参数 x 变化时,配位多面体形状的变化. 金红石的结构见图 2.15(b).

表 2.28　金红石型结构配位多面体形状随原子参数 x 的变化

化合物	a/Å	c/Å	c/a	x	A—X 距离/Å	
					配位数 4	配位数 2
TiO_2	4.58	2.95	0.64	0.33	1.86	2.14
MgF_2	4.66	3.08	0.66	0.31	1.98	2.04
SnO_2	4.72	3.17	0.67	0.26	2.25	1.74

表 2.28 中的 A—X 原子间距按下式计算:

阳离子与在 $z=\frac{1}{2}$ 平面上两个阴离子的距离

$$d_{A-2X} = xa\sqrt{2} \tag{2.14a}$$

阳离子与其他 4 个在 $z=0$ 平面阴离子的距离

$$d_{A-4X} = \sqrt{a^2\left(2x^2-2x+\frac{1}{2}\right)+\frac{1}{4}c^2} \tag{2.14b}$$

从表 2.28 中可见,在 MgF_2 的结构中,Mg 的配位多面体十分接近于理想八面体. 对于 SnO_2 结构,Sn 周围有 6 个氧原子,其中两个距离较近,而其他 4 个较远,因此锡的配位多面体为压缩八面体,在结构中以 SnO_2 分子为其特征. 而在 TiO_2 结构中,Ti 周围 4 个氧距离较近,而其余两个较远,钛的配位多面体为拉伸八面体,其结构以平面$[TiO_4]_\infty$二维键为特点. 因此,TiO_2,MgF_2,SnO_2 虽同属单参数同构型的晶体结构,但由于晶体的点阵常数和原子参数不同,晶体结构的特点发生了

变化.

NaCl,CsCl,NiAs,ZnS,…许多简单的无机或金属化合物的结构不具有原子参数,无参数结构的全部原子位置都是固定的,即所占等效点都无变量,任何一个原子的位置都不能作微小的改变,如有变化,其他的原子位置也要发生变化,就要引起原有对称性的破坏,导致晶体结构类型的改变.

2.8.2　结构中原子间距与键角的计算

如果把基本单胞的棱 X,Y,Z 作为坐标系轴的方向,每个原子在空间的位置用原子参数坐标(x,y,z)来描述,(x,y,z)用晶胞参数的分数表示,把原子看成是一个几何的点,原子间的距离实际上就是两个原子重心的距离. 对于一般情况(三斜晶系),两个原子(1 与 2)的间距 d_{1-2}可用下式表示:

$$d_{1-2}^2 = a^2(x_2 - x_1)^2 + b^2(y_2 - y_1)^2 + c^2(z_2 - z_1)^2 + 2ab(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)\cos\gamma + 2ac(x_2 - x_1)(z_2 - z_1)\cos\beta + 2bc(y_2 - y_1)(z_2 - z_1)\cos\alpha \tag{2.15}$$

式中$(x_1y_1z_1)$,$(x_2y_2z_2)$分别为原子 1 与 2 的用晶胞分数表示的原子坐标; a,b,c 与 α,β,γ 分别为三斜晶系的轴长和相应的轴间角.

对于对称性较高的晶系,可从通式获得比较简单的原子间距的关系式.

对于单斜晶系,由于 $\alpha=90°,\gamma=90°$;

$$d_{1-2}^2 = a^2(x_2 - x_1)^2 + b^2(y_2 - y_1)^2 + c^2(z_2 - z_1)^2 + 2ac(x_2 - x_1)(z_2 - z_1)\cos\beta \tag{2.16}$$

对于六角晶系,由于 $\alpha=90°,\beta=90°,\gamma=120°$;

$$d_{1-2}^2 = a^2(x_2 - x_1)^2 + b^2(y_2 - y_1)^2 + c^2(z_2 - z_1)^2 - ab(x_2 - x_1)(y_2 - y_1) \tag{2.17}$$

对于正交晶系,由于 $\alpha=\beta=\gamma=90°$;

$$d_{1-2}^2 = a^2(x_2 - x_1)^2 + b^2(y_2 - y_1)^2 + c^2(z_2 - z_1)^2 \tag{2.18}$$

对于四方和立方晶系可以从正交晶系原子间距关系式获得进一步的简化.

键角是原子连线间的交角,键角可从原子的坐标求得,设有 3 个原子1,2 与 3. 1－2－3 的夹角用 φ 表示,对于三斜晶系,键角与原子坐标关系的通式为

$$\cos\varphi_{1-2-3} = \frac{[X_1X_2a^2 + Y_1Y_2b^2 + Z_1Z_2c^2 + ab(X_1Y_1 + X_2Y_2)\cos\gamma + ac(X_1Z_1 + X_2Z_2)\cos\beta + bc(Y_1Z_1 + Y_2Z_2)\cos\alpha]}{[(X_1^2a^2 + Y_1^2b^2 + Z_1^2c^2 + 2abX_1Y_1\cos\gamma + 2acX_1Z_1\cos\beta + 2bcY_1Z_1\cos\alpha)^{\frac{1}{2}} \cdot (X_2^2a^2 + Y_2^2b^2 + Z_2^2c^2 + 2abX_2Y_2\cos\gamma + 2acX_2Z_2\cos\beta + 2bcY_2Z_2\cos\alpha)^{\frac{1}{2}}]} \tag{2.19}$$

式中 $X_1 = x_2 - x_1, Y_1 = y_2 - y_1, Z_1 = z_2 - z_1; X_2 = x_2 - x_3, Y_2 = y_2 - y_3, Z_2 = z_2 - z_3$.

对于单斜晶系 $\alpha = \gamma = 90°$,键角的通式可简化. 对于四方、六角、正交晶系,由于轴角为固定值,键角的关系式可进一步简化. 对于立方晶系,可简化为十分简单的形式

$$\cos\varphi_{1-2-3} = \frac{X_1X_2 + Y_1Y_2 + Z_1Z_2}{[(X_1^2 + Y_1^2 + Z_1^2)(X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2)]^{\frac{1}{2}}} \tag{2.20}$$

实际上计算键角比较简单的办法是分步计算,先求出 3 个原子间的相互距离 $d_{1-2}, d_{2-3}, d_{3-1}$,而后按三角公式求键角,则

$$\cos\varphi_{1-2-3} = \frac{d_{1-2}^2 + d_{2-3}^2 - d_{3-1}^2}{2d_{1-2} \cdot d_{2-3}} \tag{2.21}$$

从原子间距求键角关系式的优点在于计算比较简单,特别是在原子间距已知的情况下,而原子间距在通常描述晶体结构时是需要计算的,此外由于 $\cos\varphi$ 可能是正号或负号,用式(2.21)计算时可以毫无困难地在钝角和锐角中作出唯一的选择,但如用式(2.19)或式(2.20)键角与原子坐标关系式,则其钝角或锐角的选择需作进一步的补充分析才能确定.

§2.9　同构型和多型性

2.9.1　同构型(isostructure)和类质同形(isomorphism)

1. 同构型　许多晶体具有相同的晶体结构,即具有相同的空间群,原子占据相同的等效点系. 例如在 AB 化合物中,A 原子和 B 原子分别与 A′B′化合物的 A′原子和 B′原子占据同一空间群的相同等效点系,则 AB 与 A′B′互为同构型. 因此,同构型的晶体必须具有相同的分子式,即在其单胞中相应原子数量相等. 同构型现象在自然界中广泛存在,从单质到复杂的化合物都可观察到同构型现象. 通常用分布最广泛或最早发现的晶体结构作为这一同构型的代表,如 α-Fe(A2)型结构、NaCl(B1)型结构,CsCl(B2)型结构,金刚石(A4)型结构等.

同构型的概念是指形态几何而言的,具有不同化学键特征(共价键、离子键、金属键、范德瓦耳斯键)的晶体可以属于同一构型. 例如立方密堆积金属元素与惰性气体晶体属同构型结构,许多 AB 型金属合金具有 CsCl 型的结构. 所以,同构型晶体在物理化学性质上可以存在很大的差别,但是几何上的相似性表明,键力的对称性应该是相同的.

对同构型晶体的深入了解和掌握,将对新型化合物晶体结构模型的设定和晶

体结构的测定，具有重要的参考价值.

2. 类质同形　如果两种物质不但具有相同的晶体结构，同时具有相同的化学键类型，相似的物理和化学性质，则称它们为类质同形. 因此，类质同形晶体的化合式相似，单胞的点阵常数相近，晶体的宏观外形也十分相像，类质同形的名词即由此而产生.

早在 1819 年米切利希（Mitscherlich）在研究 KH_2PO_4，KH_2AsO_4 和 $NH_4H_2PO_4$ 的晶体时，在宏观的水平上发现了这 3 种成分相似的晶体具有相似的外形和相同的单形，它们属四方晶系. 用几何测角仪准确测量结果表明：KH_2PO_4，KH_2AsO_4 和 $NH_4H_2PO_4$ 晶体的主轴与（101）晶面法线的交角分别为 43°12′，43°10′和 45°12′，它们并不完全相同，仅是十分接近. 两价金属碳酸盐 MCO_3（M = Zn，Mg，Fe，Mn，Cd，Ca）也是早期发现的类质同形的很好例子. 它们属于相同的晶系，菱面体外形见图 2.26. 对于 $ZnCO_3$，$MgCO_3$，$FeCO_3$，$MnCO_3$，$CdCO_3$ 和 $CaCO_3$ 的 α 值分别为 103°28′，103°21′，103°04′，102°50′，102°30′和 101°55′，其 α 值相差最大不超过 2°. 这些都是类质同形早期的研究工作.

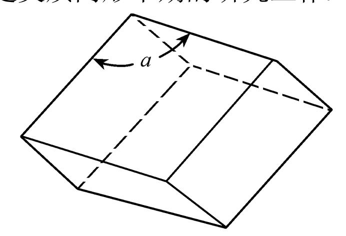


图 2.26　两价金属碳酸盐菱面体外形

自从 X 射线发现以来，X 射线衍射成为研究晶体结构的有力工具. 类质同形现象已有可能从微观的角度对难以获得外形完整的晶体进行研究，并发现类质同形现象在金属间化合物和无机盐体系中广泛存在，成为研究替代式固溶体的基础.

2.9.2　多型性（polymorphism）和固态结构相变

大部分物质（包括单质和化合物）在不同的外界条件（主要是温度与压力，其次是外场，如电场、磁场等）下，能够形成对称性和外形不相同的晶体，这种现象称为物质的多型性，或同质异构现象. 最普通的例子是碳，它在不同的温度和压力下存在着多种多型体——石墨和金刚石以及全碳富氏烯等. 它们的晶体结构和性能存在着十分明显的差别. 例如，石墨属六角晶系，金刚石则为立方晶系. 石墨是黑色、不透明、具有良好导电性的材料，而金刚石则是透明、通常条件下为不导电的晶体. 石墨是最软的材料之一，而金刚石则是最硬的材料. 石墨与金刚石的密度也差别很大，分别为 2.22g/cm^3 和 3.51g/cm^3. 又例如 $LiIO_3$ 晶体存在着十分复杂的多型体，在不同的温区可稳定存在或亚稳定存在的至少有 7 种多型体[61~65]，见表 2.29 所示. 在高温区有 β，η，δ 相（其中 β 为高温稳定相），在中温区有 γ，θ 中间过渡相，在室温有 α，ζ 和 β 相（其中 α 为室温稳定相），它们的晶体结构也各不相同.

表 2.29 $LiIO_3$ 晶体的多型性

相	空间群或晶系	点阵常数/Å		
		a	b	c
α	$P6_3$	5.481		5.171
γ	$Pna2_1$	9.404	5.854	5.292
β	$P4_2/n$	9.712 ~ 9.790		6.146 ~ 6.161
ζ	正交	6.498	7.118	12.256
θ	正交	5.722	9.505	10.589
η	四角	11.563		9.342
δ	$P\bar{4}2m$ 或 $P23$	6.968		$c \approx a$

这种当外界条件改变时，物质发生多型性的变化过程称为结构相变. 物质的多型性结构相变的现象十分普遍，几乎所有的物质在不同条件（首先是温度、压力，其次是外场）下，都可能得到多型体.

2.9.3 多型性相变的热力学分类[66]

一种相同的化学物质在不同的外界条件（如不同的温度、压力等）下，可具有不同的状态或晶体结构. 当外界条件改变时一种物质从一种状态或结构转变为另一种状态或结构的过程，称为相变. 例如，固态的冰在不同温度和压强下可转变为液态的水，是一种物质的状态发生变化的相变. 在另一种条件下也可能转变为不同结构的冰，这是一种物质结构发生变化的固态相变. 固态相变是固态物质经常发生的现象，有的物质当外界条件恢复到起始状态时，相状态随之恢复到原先的相状态. 例如，石英晶体在常压下升温到 573℃ 通过吸收一定的能量，晶体从“低温石英 α 相”转变为“高温石英 β 相”. 当温度下降时，β 相在 573℃ 通过放热转变为 α 相. 573℃ 为石英晶体的相变温度. 这种相变过程称为可逆相变. 但另有一些物质，当外界条件复原时，观察不到这种在某一特定条件下相互转变的现象. 例如，六角晶系的石墨在高温、高压下转变为立方晶系的金刚石. 但当降温卸压后，金刚石并不转变为石墨. 文石型 $CaCO_3$（正交晶系）在 450℃ 转变为方解石型的 $CaCO_3$（三角晶系），但在温度降低到 450℃ 以下时，方解石型的 $CaCO_3$ 并不转变为文石型的 $CaCO_3$. 这种只单向转变的现象称为不可逆相变.

根据热力学的观点，一个体系在某一条件下稳定存在的状态所具有的自由能 G 最低. 状态的自由能是外界条件，如温度 T、压强 P 等的函数. 两相处于平衡状态时，自由能相等. 即处于某一压力下两状态的自由能 $G-T$ 关系曲线的相交点. 或某一温度下，自由能 $G-P$ 关系曲线的相交点. 自由能相等时所相应外界条件为相变点（如相变温度、相变压力等）. 当物质发生相变时，系统的自由能保持连续变

化,而其他热力学参量,如熵、体积、比热等发生不连续的变化. 艾伦费斯特(Ehrenfest)根据发生不连续变化的热力学参数与 Gibbs 自由能函数之间的关系对相变进行分类. 发生相变时热力学参数不连续变化所相应 Gibbs 自由能函数导数的级数作为相变的级数.

$$G = H - TS = U + PV - TS \tag{2.22}$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \tag{2.23}$$

由于

$$dU = -PdV + TdS \tag{2.24}$$

得

$$dG = -SdT + VdP \tag{2.25}$$

式中 G、H、U、P、V、T、S 分别为 Gibbs 自由能、焓、内能、压强、体积、温度和熵.

1. 一级相变　处于平衡状态的两相,其自由能 G 对 P 或 T 的一级导数不相等的相变称为一级相变. 由式(2.25),当压强 P 不变时,$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S$. 当温度 T 不变时,$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_T = V$. 当发生一级相变时,热力学函数熵和体积要发生不连续的变化. 一级相变通常容易发生相变的滞后现象.

图 2.27(a)中的 G_α,G_β 和 H_α,H_β 相应于当压力不变时,α 相与 β 相的自由能和焓随温度 T 的变化曲线. 自由能曲线在 T_t 相交. T_t 为恒压时,α 相⇌β 相转变温度. 当温度高于 T_t 时,$G_\beta < G_\alpha$,β 相稳定. 当温度低于 T_t 时,$G_\alpha < G_\beta$,α 相稳定. 当平衡时,两相共存,自由能相等. 从式(2.22)得 $H_\beta - H_\alpha = T(S_\beta - S_\alpha)$,在相变点焓发生突变,熵也发生不连续变化,高温相的熵 S_β 恒大于低温相的熵 S_α,所以 $H_\beta > H_\alpha$. 从 α 相升温转变为 β 相时为吸热效应,从 β 相降温转变为 α 相时为放热效应. 自由能曲线 G_α 与 G_β 向两边外推相当于过冷和过热状态. 热效应 ΔH 的大小相当于 $T\Delta S$. 相变的温度愈高,或熵变愈大,其热效应 ΔH 也就愈大. 因此还可以根据热效应的大小、熵变的大小以及相变温度的高低进行进一步的分类.

图 2.27(b)是当温度 T 保持不变时,自由能与体积随压力 P 的变化. 相变时体积发生不连续的变化,P_t 是等温相变压力,G_α 与 G_β 向相变点两边延伸的外延线相当于过膨胀和过压缩状态.

在单组元的体系中,两相的自由能可以用 P,T 二个变量的面来表示. 一级相变发生在两个面的相交线上. 线的斜率即是所谓克拉珀龙 - 克劳休斯(Clapeyron - Clausius)关系式. 对于一级相变,沿这条线的两个相的自由能 G_α 与 G_β 是相等的,如图 2.27(c)所示.

$$\begin{aligned}\Delta G = G_\beta - G_\alpha &= (V_\beta - V_\alpha)dP - (S_\beta - S_\alpha)dT \\ &= \Delta V dP - \Delta S dT = 0\end{aligned}$$

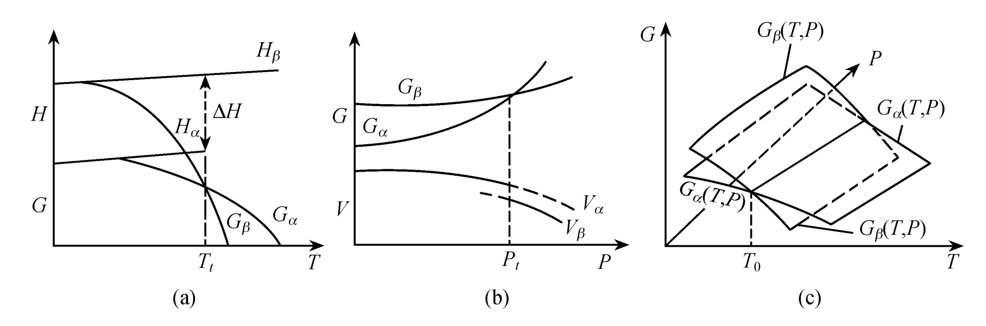


图 2.27 (a)等压一级相变自由能 G 与焓 H 随温度的变化;(b)等温一级相变自由能 G 与体积 V 随压强 P 的变化;(c)单组分 $G(T,P)$ 立体图

由于平衡时,$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$,由此得克拉珀龙 - 克劳休斯关系式

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \tag{2.26}$$

2. 二级或更高级的相变　两相的自由能对温度或压力的一级导数相等,但二级导数发生不连续变化的相变为二级相变. 根据式(2.25)可得:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_T = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = -V\beta \tag{2.27}$$

其中,负号表示压缩

$$\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2}\right)_P = -\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\frac{C_P}{T} \tag{2.28}$$

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial T \partial P}\right) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = V\alpha \tag{2.29}$$

其中

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

式中 C_P,β,α 分别为恒压比热、等温体压缩率和等压体膨胀系数. 当发生二级相变时,熵和体积的变化是连续的,而比热、等温体压缩率和等压体膨胀系数发生不连续变化.

对于二级相变,通过相变点,由于熵 S 和体积 V 随温度和压力的变化是连续的,因此 S 和 V 没有突变,$\Delta S = \Delta V = 0$,克拉珀龙-克劳休斯方程式$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = 0/0$ 为不定式. 但是 S 和 V 是 T 和 P 的函数,可利用微分学中的罗必达法则,对该等式右边一项的分子和分母取导数来解决. 则

当 P 恒定,对 T 求导数:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right)_P\Big/\left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T}\right)_P$$

或当 T 恒定,对 P 求导数:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial P}\right)_T\Big/\left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial P}\right)_T$$

根据式(2.27),式(2.28)和式(2.29)得:

$$\left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial P}\right)_T=-V\cdot\Delta\beta$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial T}\right)_P=-\frac{\Delta C_P}{T}$$

$$\left(\frac{\partial(\Delta S)}{\partial P}\right)_T=-\left(\frac{\partial(\Delta V)}{\partial T}\right)_P=-V\cdot\Delta\alpha$$

所以,对于二级相变:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta C_P}{VT\Delta\alpha}\tag{2.30}$$

或

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}=\frac{\Delta\alpha}{\Delta\beta}\tag{2.31}$$

式(2.30)和式(2.31)称为艾伦费斯特关系式,它表明自由能一级导数相等,二级导数有突变时,$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}T}$的变化情况.

两相的自由能对温度或压力的一级导数相等,二级导数也相等,自由能对 n 级导数不相等,发生不连续变化的相变,称为 n 级相变. 例如许多铁磁体的居里点则可认为是属于三级相变.

3. “λ”形相变　有大量的固态物质的相变属于“λ”形转变,但通常有人不正确地把其归类为热力学的二级相变. 在“λ”形相变中,当比热对温度作图时,在相变温度 T_t(或称之谓临界温度 T_c),比热趋于无限大. “λ”形相变就是得名于发生相变时比热温度曲线的形状. 图 2.28(a)是晶态石英 C_P-T 曲线. β-黄铜的有序-无序相变也是属于“λ”形相变的例子. 在这些“λ”形相变的大部分例子中,围绕着相变温度 T_t 的两边,C_P-T 曲线是不对称的. 但也有一些“λ”形转变,在 T_t 两边,C_P-T 曲线基本上是对称的,例如无水溴化锰,如图 2.28(b)所示. 当“λ”形比热反常,如用定容比热 C_V-T 作图时,不如 C_P-T 图明显,这是因为相变时伴随着体积的变化. 对于“λ”形相变,ΔC_P 及其相似量就没有意义,因为其数值成为无限和不确定.

4. 混合型相变　以上是从热力学观点出发对相变在极端情况下的分类,实际上大量物质的相变不能严格地归属于上述任何一类. 它们存在两种甚至于两种以上联合方式型的相变,例如 $BaTiO_3$ 的相变既具有二级相变的特征,但也出现微小

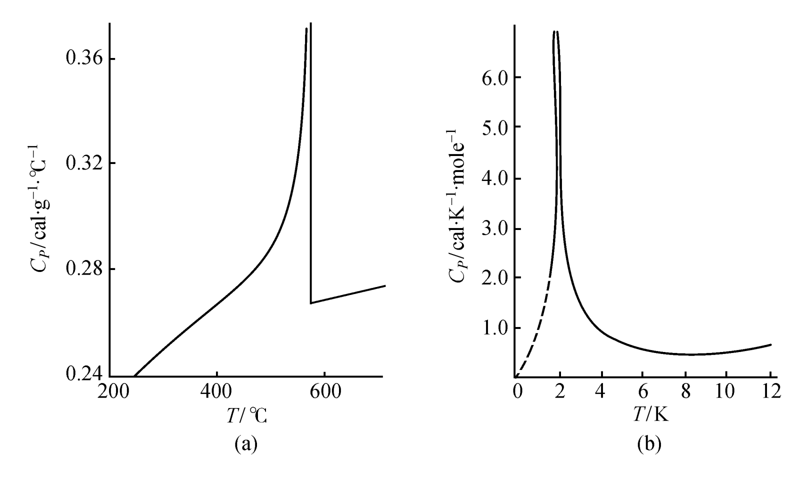


图 2.28　恒压比热 C_P 随温度的变化

(a)石英晶体;(b)无水溴化锰

的潜热. KH_2PO_4 的铁电相变,理论上是属于一级相变,但实际上更接近于二级相变. 碱金属硫酸盐的相变是二级相变的行为叠加在一级相变上. 有些相变可明显观察到热效应,但其他性质的变化是连续的. 因此,许多相变实际上是混合型的.

2.9.4　多型性相变的结构分类

相变的热力学分类已在 2.9.3 节中讨论过. 当固态物质从低温相转变为高温相时,通常要吸收一定的能量. 高温相将具有较高的内能,所以高温相近邻原子间的结合力比低温相弱,这就使得相变时最近邻(第一配位体)或次近邻(第二配位体)结合性质发生变化. 布尔格(Buerger)等[67,68]基于最近邻和次近邻配位结构变化,对多型性相变进行分类.

1. 最近邻配位数发生变化的多型性相变

(1)重建型相变. 由于晶体结构的重建而引起最近邻配位数发生变化,原来配位体的键合被破坏而重建. 这样的相变通常伴随很高的激活能,同时其相变速度很缓慢,有时甚至于可以观察到中间相,两个相之间不存在对称性的相应关系. 这类相变的特点是晶胞大小、对称性、内能等发生明显的不连续变化.

例如:$CaCO_3$ 在 450℃ 从文石型结构(空间群为 *Pnma*)转变为方解石型(*R*3*c*),Ca^{2+} 离子的第一近邻配位数从 9 转变为 6. HgI_2 在 127℃ 从黄色转变为红色,第一近邻的配位数从6∶3转变为 4∶2. HgS 在 327℃,其第一近邻配位数从 4∶4 转变为 2∶2.

(2)伸展式相变. 这类相变是由于温度或压力的作用,晶体沿着某一方向伸展或压缩而引起最近邻配位数改变的相变. 由于相变机制只涉及某一方向的延伸或

压缩,因此,比起重建型相变,这类相变通常具有较快的速度.

CsCl 型的结构通过在[111]方向的伸展作用和垂直于这一方向的压缩作用转变为 NaCl 型的结构,其最近邻的配位数从 8∶8 转变为 6∶6. 如图 2.29 所示. CsCl, NH_4Cl, NH_4Br 在常压室温下属于 CsCl 型的结构,当温度分别升至 470℃,182℃,138℃时,转变为 NaCl 型结构. RbCl, RbBr, RbI 在室温常压下属 NaCl 型结构,大约在 500MPa 下转变为 CsCl 型结构. 这些碱金属卤化物在不同的温度和压力下最近邻的配位数发生了变化[69].

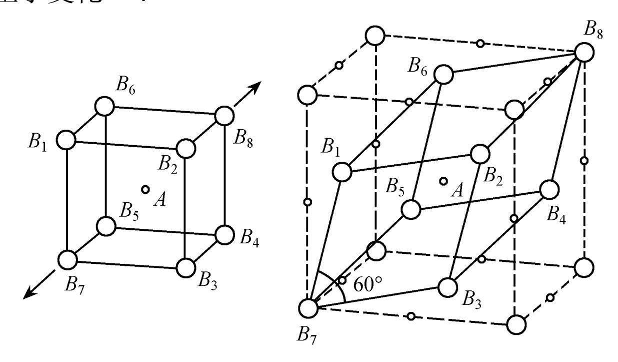


图 2.29　CsCl 型结构转变为 NaCl 型结构的微观机制

从最近邻配位数为 12 的面心立方结构转变为配位数为 8 的体心立方结构,也是属于最近邻原子数发生变化的伸展式相变,其相变机制如图 2.30 所示,从面心立方晶胞沿[001]方向压缩或沿[110]方向伸展,转变为体心立方晶胞. Fe 的相变就是属于这一类型,具有面心立方的 γ-Fe,升温至 1392℃转变为具有体心立方的 δ-Fe,降温至 911℃时转变为体心立方的β-Fe.

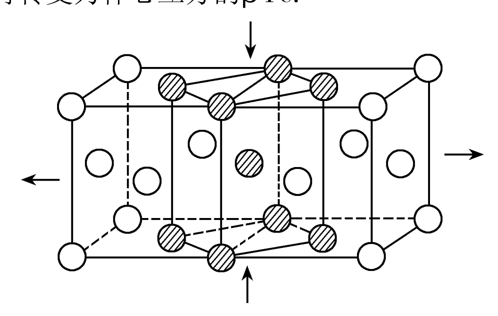


图 2.30　由面心立方结构转变为体心立方结构的机制

2. 最近邻配位数保持不变,次近邻配位数发生变化的相变

(1) 重建型次近邻原子数变化的相变. 它是通过破坏最近邻原子的键合(小部分且为暂时性的),从而配位多面体依另一种方式重新组合,而保持最近邻配位

数不变,但次近邻或更远的配位数发生变化. 因此重建型次近邻配位数发生变化的相变的主要特征与重建型最近邻配位数发生变化的相变十分相似. 一般说来,这类相变的速度比较缓慢,激活能也比较大,例如 ZnS 从闪锌矿型结构转变为纤锌矿型结构可认为是这类相变的代表. 立方闪锌矿 ZnS 在 1020℃ 转变为六角纤锌矿 ZnS,它们的最近邻的配位数均为 4∶4,保持不变. 次近邻的异种原子数从立方闪锌矿的 12(距离为 4.5Å)变为纤锌矿的 9 + 1(其间距分别为 4.5Å 和 3.9Å),如图 2.31 所示.

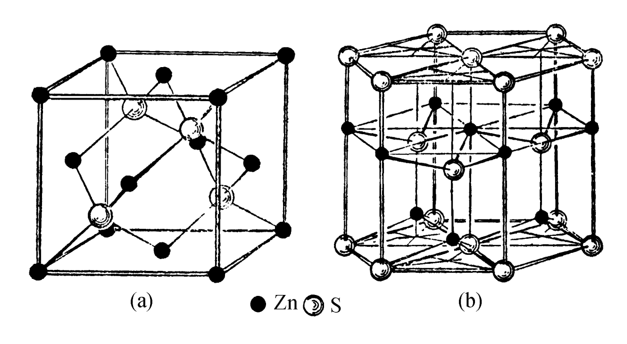


图 2.31　ZnS 的晶体结构

(a)立方闪锌矿型,最近邻配位数(4∶4),次近邻异种原子数 12;

(b)六角纤锌矿型,最近邻配位数(4∶4),次近邻异种原子数 9 + 1

高温型石英在高于 867℃ 转变为高温型鳞石英,它也是属于这类重建型次近邻原子数发生变化的相变. 最近邻离子间距虽稍有变化,但最近邻配位数保持不变,而次近邻的离子间距与异电荷的离子数目都发生了变化. 在高温型石英结构中,一个 Si 具有平均距离为 4.0Å 的 16 个次近邻氧原子,见图 2.32(c). 而在高温鳞石英结构中,一个 Si 却只具有平均距离为 3.9Å 的 12 个次近邻氧离子,见图 2.32(a). 高温型石英$\xrightleftharpoons{867℃}$高温型鳞石英的转变是经过结构重建,并在转变过程中出现了 15.7% 的严重的体积膨胀现象.

(2) 畸变或位移型相变. 这类相变最近邻的配位键合未被破坏. 在相变过程中只是由于某些原子的移动和最近邻配位键的畸变而引起次近邻或更远的配位原子数目的改变. 这类相变可认为是畸变型或位移型的. 通常相变能比较小,同时相变速度很快,其高温相通常属敞形结构,具有较高的比体积、比热和对称性.

低温型石英[图 2.32(b)和(d)为其左右型结构]在高于 573℃ 转变为高温型石英[图 2.32(c)],只涉及次近邻,异电荷的离子距离和数目发生变化,体积只有 0.8% 的变化,在差热分析上相变热峰也很小,但可逆性很好,升降温基本上不发生滞后现象,相变速度很快. 它随着压力的升高,相变温度提高. 在 1GPa 时,相变温

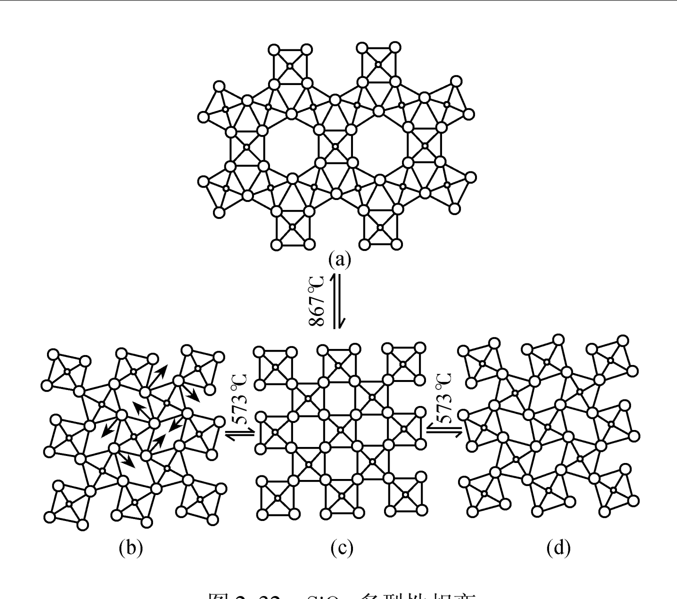


图 2.32　SiO_2 多型性相变

(a)高温鳞石英;(c)高温石英;(b)和(d)左右型低温石英

度升到815℃.

次近邻配位原子数目发生变化的重建型相变与畸变或位移型相变的差异,可以比较形象地用图 2.32 加以说明. 从图 2.32 可见,从(c)型的结构如要转变为(a)型结构就需要经过部分最近邻配位键合的破坏,而后重新键合才能形成,因而属重建型的. 而(b)型⇌(c)型和(c)型⇌(d)型之间的转变只要通过例如图 2.32(b)箭头所示的方向畸变或原子移动,即可从图 2.32(b)转变为(c). 其最近邻配位未发生变化,而只是由于其中部分的畸变,而使得次近邻配位键合情况发生变化,因而属畸变型的相变.

3. 有序-无序转变　原子的配位数不变,由于替代原子的有序或某一基团的转动而引起结构有序-无序的转变,使得配位原子种类或原子间距发生变化.

(1) 成分有序相变. 在无序状态的结构中,不同原子按其含量统计分布在某一晶体学的等效点上,即在这一等效点上找到这一原子的几率为该原子所占的原子百分数. 有序化过程是原子通过扩散式移动而相互替代,从而形成有序状态. 一般说来,这类有序-无序转变所需要的能量属中等量级,其相变速度也多属于中等的. 在金属合金和无机盐中[70]都可以观察到这类相变. 金属合金的有序化和超结构将在第八章中讨论.

(2) 空位有序相变. 这类多型性转变是由于晶体结构空缺的有序分布. Ag_2HgI_4 在 51℃的相变是属于阳离子和空缺的有序-无序相变. Ag_2HgI_4 的高温相属立方闪锌矿型结构,见图 2.33(b). I 代替闪锌矿结构中的 S 位置,2Ag 和 Hg

3 个原子无序占据闪锌矿中的 4 个 Zn 位置，即每个 Zn 位置只有 $\frac{1}{2}$Ag + $\frac{1}{4}$Hg 占据，$\frac{1}{4}$空缺. 当温度低于相变温度 51℃时，空缺和阳离子发生有序分布，晶体转变为四方晶系，如图 2.33(a)所示. Hg 占据晶胞的顶点，Ag 原子分布在晶胞垂直面的中心点上，上下两个面的中心有序空缺着，其空间群从立方晶系的 $F\bar{4}3m$ 转变为四方晶系的 $P\bar{4}2m$.

$$Ag_2HgI_4 \xrightarrow{51℃} 4(Ag_{\frac{1}{2}}Hg_{\frac{1}{4}}\square_{\frac{1}{4}})I \quad (\square\text{为空缺})$$

空缺有序相变使晶体的性能也发生了明显的变化，Ag_2HgI_4 低温相呈黄色，其高温相呈红色. 在高温由于 Ag 和 Hg 离子具有所占据位置可互换的自由性，因而高温相的导电率比低温相增加了很多.

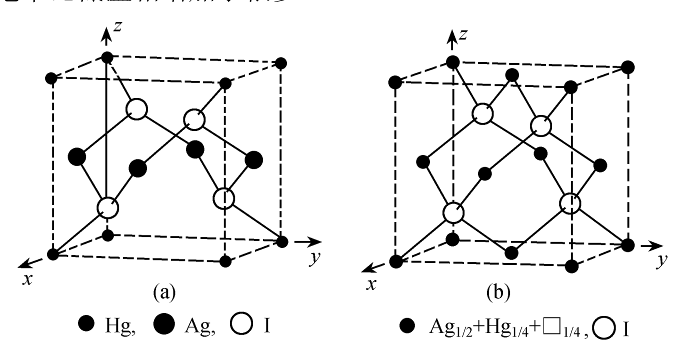
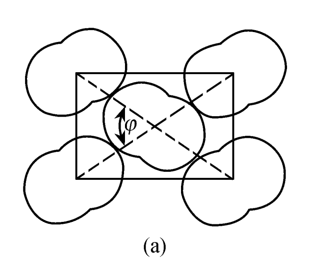


图 2.33　Ag_2HgI_4 的有序和无序结构

(a)低温相晶体结构；(b)高温相晶体结构

(3) 旋转式转变，通过结构中某一个或多个基团或分子的自由转动，而实现相变，通常相变进行得非常迅速. 有许多简单的分子化合物，如 HCl，HBr，CH_4 等，在低温时具有复杂的结构，而温度升高则分子可以自由旋转而变为球型对称，使结构转变为具有简单的密堆积结构. 许多不对称形状的复杂离子基团也表现出相同的效应，例如氰化物、硝酸盐、铵盐等，它们在低温时由于离子基团结构的复杂性，表现为复杂的结构，而在高温时，CN^- 表现为球形对称. NaCN，KCN，RbCN 的高温相则具有 NaCl 型的结构. NH_4NO_3 是一个十分有趣的实例，其中阳离子和阴离子都可以旋转. 目前已知至少有 6 种在不同温度范围稳定存在的不同的相状态. 在高于 125℃由于结构中的 NH_4^+ 和 NO_3^- 两者都表现为球形离子，形成 CsCl 型的结构. 而在较低温度下，由于结构中的一个离子或两个离子的某些部分或全部旋转自由度受到抑制，而形成比较复杂的不同的晶体结构相.

许多有机晶体的相变是属于旋转式的，例如石蜡($C_{29}H_{60}$). 图 2.34(a)示出的



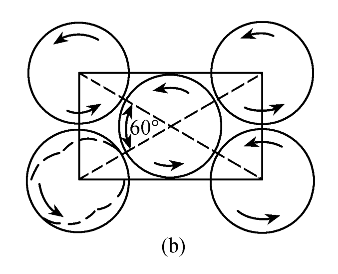


图 2.34　石蜡($C_{29}H_{60}$)晶体的多型性

(a)低温相;(b)高温相

是正交晶系的石蜡($C_{29}H_{60}$)低温相垂直于 z 轴的横截面,高温态是与正交晶系很相近的属于六角晶系的多型体,用 φ 角偏离 60°来判断正交结构对六角结构的偏离程度. 用慢升温法可以成功地发现正交晶格向六角晶格的转变,因为晶体的 x, y, z 三个轴的膨胀系数差别很大. 晶体加热膨胀,φ 角接近于60°,当60°时,出现分子围绕它的长轴转动的可能性,见图 2.34(b). 这点已被 X 射线衍射和呈现单光轴的光学实验所证明.

4. 原子配位数不发生变化的多型性相变

(1) 密堆积方式不同的多型体. 这类相变原子的配位数保持不变,例如 Co 在 450℃以下稳定存在的是六角密堆积结构,按…*ABAB*…方式排列. 当高于 450℃稳定存在的是面心立方结构,按…*ABCABC*…方式排列,它们的配位数都是 12. 稀土 La 低于 310℃为四层的六角密堆积,按…*ABACABAC*…方式排列,在 310 ~ 868℃存在是立方密堆积,按…*ABCABC*…排列,两者的配位数也都是 12.

(2) 物理性质发生变化的相变. 相变前后物质的配位多面体没有发生变化,所不同的仅仅是其物理性质,例如相变时磁性的变化,膨胀系数的跃变等,这类多型体,从热力学角度则多属于二级相变. α-Fe 在 770℃转变为 β-Fe,其铁磁性消失,但 α-Fe 与 β-Fe 均为体心立方,晶体结构并未发生变化.

5. 原子间化学键性质发生变化的相变

这类相变是通过化学键性质的变化来实现的,由于相变前原子间的化学键被破坏,而重新结合成相变后的化学键. 这一类型的相变并不常见,它只限于有不同类型的原子间键合力作用的那些结构. 这类相变通常需要非常大的能量,相变存在着严重的滞后现象,甚至于在常温常压下能长期共存,有的还需要在特殊的条件下才能实行这类相变. 例如锡,在 -18℃以下存在的平衡状态是灰锡,它具有金刚石型的结构, sp^3 杂化轨道形成的正四面体,其化学键以共价键为主,导电性较低,配位数为 4. 当温度高于 -18℃时,灰锡转变为白锡,白锡具有 A5 型的结构,属四方晶系,空间群为 $I4_1/amd$,配位数为 6,以金属键为主,其导电性远比灰锡高. 灰锡的密度为 5.75g/cm^3,每个原子占据体积为 34.16Å^3,白锡的密度为 7.31 g/cm^3,

相当于每个原子占据体积为27.05Å^3. 白锡向灰锡的转变时体积骤然膨胀,金属发生碎裂现象,因而它存在非常大的滞后现象,甚至白锡可无限期地以过冷状态存在于灰锡的稳定温度范围内.

石墨-金刚石的相变也属于这一类. 石墨属六角晶系,空间群为 $P6_3/mmc$,属层状分子结构,层间靠范德瓦尔斯力结合在一起,具有良好的导电性. 在高温高压下,其可转变为金刚石,具有纯粹共价键,在常压常温下,它们互不转变,可长期共存.

以上是从晶体结构观点出发对相变在极端情况下的分类. 实际上与热力学分类法相同,存在着大量的两种甚至于两种以上联合方式型的相变,例如,AgI 在 136 ~146℃稳定存在的是 β 相,它属六角纤锌矿型结构. 当温度超过 146℃后,β-AgI 转变为 α-AgI. α-AgI 是由 I^- 离子组成的体心立方点阵,Ag^+ 离子无序分布在 6 个四面体空隙中,其导电率高达 1.3(Ω· cm)$^{-1}$. β-AgI 转变为 α-AgI 的相变属重建型和离子无序分布联合方式的相变.

2.9.5 相变的压力和温度因素

1. 压力的影响 增加压力物质的状态向高密度、体积减小和配位数增加的方向转变. 表 2.30 列举了部分物质在高压下的相变情况,可以看出压力使配位数增加、体积减小的结果.

表 2.30 相变的压力效应

化合物	常压晶型		相变压力 /GPa	体积减小 /ml· mol^{-1}	相变焓 /kcal· mol^{-1}	高压晶型	
	结构类型	配位数				结构类型	配位数
KCl	NaCl	6:6	1.96	4.11	1.92	CsCl	8:8
KBr	NaCl	6:6	1.80	4.17	1.83	CsCl	8:8
RbCl	NaCl	6:6	0.57	6.95	0.81	CsCl	8:8
Cs	bcc	8	4.00	5.21		fcc	12
Ba	bcc	8	5.8, 12	13.5		hcp, fcc	12
ZnO	纤锌矿	4:4	8.86	2.55	4.6	NaCl	6:6
CdS	纤锌矿	4:4	1.74	7.20	−2.5	NaCl	6:6
GeO_2	石英	4:2				金红石	6:3

2. 温度的影响 改变温度的影响比较复杂,这一节只限于讨论含有最近邻配位变化的相变. 在一般情况下,在较高温度下稳定的晶型通常是低配位数和高对称性的结构,在相变过程中其体积增加,吸收一定的能量,见表 2.31.

表 2.31　相变的温度效应

化合物	低温相晶型		相变温度 /℃	体积增加 /ml· mol^{-1}	相变焓/ kcal· mol^{-1}	高温相晶型	
	结构类型	配位数				结构类型	配位数
CsCl	CsCl	8:8	479	10.3	0.58	NaCl	6:6
NH_4Cl	CsCl	8:8	196	7.1	1.07	NaCl	6:6
NH_4Br	CsCl	8:8	179	9.5	0.88	NaCl	6:6
$CaCO_3$	文石型	9	450	3.0		方解石型	6
Ti	h.c.p.	12	800	0.26		b.c.c.	8

但是,对于温度的影响也存在有例外的情况,例如 AgI,在室温 γ-AgI 属立方闪锌矿结构,其配位数为4:4,在136℃转变为β-AgI,属六角纤锌矿结构,其配位数仍为4:4,在150℃吸热1470cal/mol,转变为α-AgI时,属体心立方,配位数为8:8,同时体积缩小2.2ml/mol.

在简单离子晶体中,阳离子的半径愈小,配位数愈低. 对于替代式固溶体,当离子半径较小的阳离子替代结构中离子半径较大的阳离子时,所起的作用往往与提高温度所引起的变化方向相同. 也就是说,离子半径小的阳离子对高温相起着稳定的作用,例如偏硼酸钡的低温相是优质激光紫外倍频材料,其相变温度为920℃,但如果在熔体中存在 Sr^{2+} 离子时, Sr^{2+} 可以替代 BaB_2O_4 中的 Ba^{2+},由于 Sr^{2+} 的离子半径比 Ba^{2+} 小,替代的结果,使得 BaB_2O_4 的高温相在室温得到稳定[71],以致于在室温观察不到 BaB_2O_4 低温相的存在.

增加压力往往引起相变温度的提高.

§2.10　非化学计量化合物

非化学计量化合物是原子相对数目不能用小整数比来表示的化合物,这种化合物的下角标表示原子数目的数值是无理数,如 $A_{1\pm\delta}B$. 这种化合物有时称为贝托莱(Bertholide)式化合物,以区别于原子数之比一般为简单整数比的道尔顿(Daltonide)式化合物. 这里将要讨论的化合物不包括金属合金化合物,对于不具有组分的恒定性,同时不符合化学价原理,且其中的大部分都属于非化学计量的金属合金,将在第八章固溶体一节中加以讨论.

2.10.1　非化学计量化合物形成原因

从晶体结构的观点来看,非化学计量化合物不同于理想晶体,理想晶体具有严格的空间点阵式的周期性结构. 同时,每个等效点系上的化学成分是相同的. 而非化学计量化合物原子相对数目不是简单整数比. 形成非化学计量化合物的原

因,表现在晶体结构上有 3 种,如图 2.35 所示.

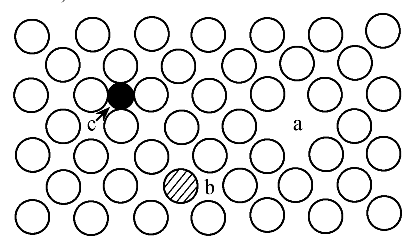


图 2.35　非化学计量化合物的晶体结构

a. 空缺; b. 置换; c. 填隙

(1) 在晶体结构中某一种原子在周期性排列的位置上应该出现原子的位置,有一部分位置没有原子,出现空缺,如图 2.35 的 a 位置.

(2) 一种原子被另一种原子替代,如图 2.35 中 b 所示的▨位置被代替.

(3) 存在超过结构中等效点系所需要的原子,多余原子填隙在由其他原子堆积形成的某一空隙中,如图 2.35 中 c 所示的●位置.

上述 3 种情况都可能造成化合物原子相对数目的非简单整数化. 化合物的成分连续可变,物质的性能将会随着化合物的成分变化而变化. 非化学计量化合物对功能材料具有重要的意义. 在多相催化,金属腐蚀等的反应中可能作为化学中间体存在.

非化学计量化合物在固态物质中普遍存在,但它们偏离理想组分的范围可以相差很大. 一般说来,不发生价态变化的离子化合物,偏离理想组分很小,并难以形成,如碱金属氟化物. 而对于组成元素相互间的性能相近,容易彼此置换,或是含可变价的过渡族金属氧化物、硫化物、氢化物、氮化物等,它们可以在较大的范围内偏离理想组成,甚至于可以偏离理想成分的两边,如 AB 是化合物的理想化学式,即可能存在非化学计量化合物 $A_{1+\varepsilon}B$ 和 $AB_{1+\varepsilon}$,例如,存在着 $Ti_{1\pm\delta}O$. 因此,过渡金属在形成非化学计量化合物方面具有特别的意义,一是因为过渡族元素的离子可能存在有若干种价态,二是由于利用 d 轨道形成共价键,或是通过 d 轨道重叠使电荷定域化,增加了这种可能性.

从热力学观点来看,在某一条件(温度、压力…)下稳定存在的相,其自由能最低. 因此,可以设想,当元素 A 与 B 在一定条件下形成非化学计量化合物 $AB_{1+\varepsilon}$ 时,自由能随成分的变化曲线可用图 2.36 表示. 图 2.36 示出在液态化合物完全分解、互不作用的情况下,自由能曲线只随成分的变化而稍有变化,即自由能有一个很宽的极小值范围. 当凝固时 A 与 B 相互作用,其自由能随成分有很大的变化,自由能曲线有一个很窄小的最小值,而且对组分 AB 并不对称. 当固相与液相化学成分相等时,由于自由能的最小值不在化学计量组成 AB 处,而是在 $AB_{1+\varepsilon}$,因而形

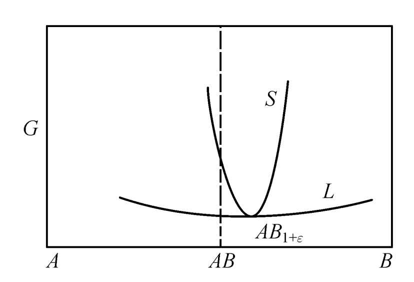


图 2. 36　非化学计量化合物 $AB_{1+\varepsilon}$的自由能 G 随组分变化

S 为固态,L 为液态(温度 T 和压力 P 为恒定)

成非化学计量化合物. 这一非化学计量化合物的相关系可用图 2. 37 表示. 从图 2. 37 可见,如果熔体成分 A∶B 为 1∶1 + ε 时,则凝固时结晶出 $AB_{1+\varepsilon}$非化学计量的化合物. 如果熔体成分为化学计量 AB,则凝固温度将比 $AB_{1+\varepsilon}$的凝固温度低,而且首先分离出的将不是 $AB_{1+\varepsilon}$,而是 $AB_{1+\varepsilon'}$($\varepsilon' < \varepsilon$). 当继续结晶时,熔态与固态成分将分别沿 L_1 和 s_1 变化,固态成分随温度下降 ε'逐渐变小,当温度下降至与固相线 s_1 相交的 T_s 时, 凝固的成分才可能为 AB.

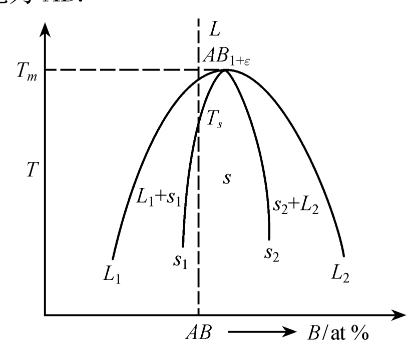


图 2. 37　形成非化学计量化合物 $AB_{1+\varepsilon}$的 A – B 二元系相关系图

s_1 和 s_2 为不同成分的固相线;L_1 和 L_2 为不同成分的液相线

2. 10. 2　非化学计量化合物的类型

非化学计量化合物所存在的种类繁多,根据过量元素的种类和产生过量的原因,大体上可分为以下几类.

1. 金属/非金属元素的比例大于化学计量

(1) 金属元素过量,例如 $Na_{1+\varepsilon}Cl$,当 NaCl 在钠蒸气的气氛中加热时,Na 的含量会比理想配比化合物 NaCl 高,其数值可达万分之一,其化学式为 $Na_{1+\varepsilon}Cl$. 过量 Na 原子渗入晶体,当辐射的能量使钠原子电离为 $Na^+ + e^-$,Na^+ 离子占据正常的阳离子位置,此时整个晶体 Na^+ 离子过多,而 Cl^- 离子欠缺,Cl^- 离子的空缺位置由

电子 e^- 占据,形成电子势阱,如图 2.38 所示. 电子势阱能吸收可见光,形成色心,使 NaCl 晶体转变为黄色,带色心的物质实际上表明非化学计量比化合物的形成.

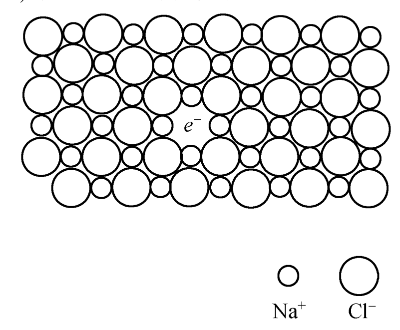


图 2.38　$Na_{1+\varepsilon}Cl$ 晶体结构投影图

(2) 非金属元素不足,例如 $WO_{3-\delta}$,将化学计量的 WO_3 单晶体,在 1100℃下在一个受控的氧压力(利用一个合适的 Ar 与氧的气流比,或用 CO 和 CO_2 混合气体)下退火数天,即可获得 $WO_{3-\delta}$的单晶体,这里 δ 是一个很小的值. 成分为非化学计量比的 $WO_{3-\delta}$单晶体是否获得,可从晶体在退火过程中颜色的变化来判断. 化学计量的 WO_3 呈淡黄色,氧的减少使晶体颜色转深,先是经过绿色,然后是蓝绿色,最后是黑色. 氧的不足在结构中产生了氧离子的位穴,每个空穴的作用可看作为电子的施主,由 W 离子的变价来补偿.

2. 金属/非金属元素的比例小于化学计量

(1) 金属元素欠缺,例如 $Co_{1-\delta}O$. 实验表明很难制备化学计量化合物 CoO,无论是用$Co(OH)_2$脱水,$CoCO_3$ 分解,或是用钴丝控制氧化,所制备的产物都是 Co 量不足的非化学计量化合物 $Co_{1-\delta}O$,如图 2.39 所示. 为维持化合物的电中性,每失去一个 Co^{2+} 离子,就必需在空穴的周围,由两个 Co^{3+} 来补偿,所得材料是一个很好的 p 型导体,其中电荷转移是靠一个空穴从一个 Co^{3+} 转移到相邻的 Co^{2+} 而实现. 因此,其电导性取决于 Co^{3+} 的浓度,即 $Co_{1-\delta}O$ 非化学计量化合物中 δ 值的大小.

(2) 非金属元素过量,例如二氧化铀,$UO_{2+\delta}$. 其存在的非化学计量范围很宽,δ 可达 0.25,即 $UO_{2\sim2.25}$. 对于非化学计量的二氧化铀的点阵常数随 δ 的增加而减小,这表明在二氧化铀结构中存在着铀位置的空缺和其周围铀的价态增加,使点阵常数变小.

3. 在化学计量的两边都发生偏差　例如一氧化钛非化学计量比 $TiO_{1\pm\delta}$,它存在的组成范围很宽,从 $TiO_{0.85}$ 到 $TiO_{1.18}$. 在这个成分范围内 $TiO_{1\pm\delta}$具有 NaCl 型的结构,并具有金属特性. 对于化学计量的化合物 TiO,根据 X 射线衍射所测得点阵常数,计算得的 TiO 密度远比实际测量的密度大,表明在化学计量的 TiO 结构中存在 有大量的空穴位置. 根据计算密度与实测密度的差别,空位约占15%[见图

Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}
Co^{2+}	O^{2-}	Co^{3+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	□	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}
Co^{3+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}
Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}
O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	□	O^{2-}	Co^{2+}
Co^{2+}	O^{2-}	Co^{3+}	O^{2-}	Co^{3+}	O^{2-}
O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}	O^{2-}	Co^{2+}

图 2. 39　钴空缺的 $Co_{1-\delta}O$ 原子分布示意图

□表示钴空缺位置，其电荷由周围两个 Co^{3+} 来补偿

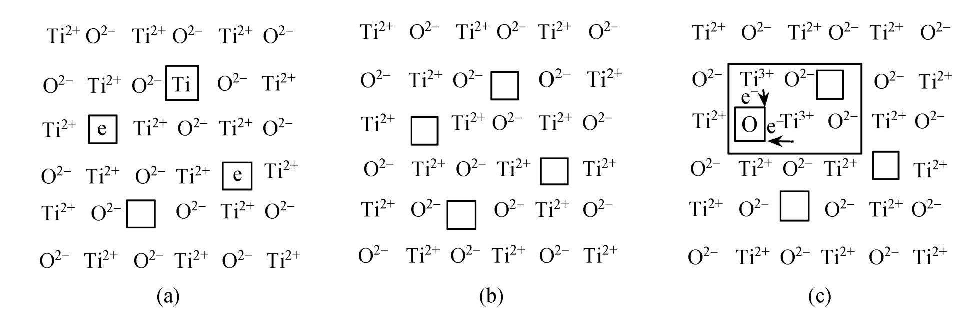


图 2. 40　非化学计量化合物 $TiO_{1\pm\delta}$的原子分布示意图，□为空位.

(a)金属过量 $TiO_{0.94}$；(b)化学计量 TiO，约 15% 的空位；(c)非金属过量 $TiO_{1.06}$

2. 40(b)]. 如果 TiO 在不同的氧压力下加热，可以获得低于或高于化学计量氧含量的化合物 $TiO_{1\pm\delta}$. 3 种情况的示意图见图 2. 40. 对于 $TiO_{1-\delta}$，多余的 Ti 仍占据属于阳离子的位置，Ti 给出两个电子，占据周围两个属于阴离子的空位. 当氧离子过量时形成 $TiO_{1+\delta}$，氧离子仍占据阴离子的位置，并使周围两个 Ti^{2+} 转变为 Ti^{3+} 离子，而补偿电荷的中性.

4. 填隙氧化物　例如钨青铜和其类似化合物($M_\delta WO_3$)是一种很奇特的化合物，其晶体结构属立方晶系，且与 $BaTiO_3$ 的结构相似，见图 2. 41. 钨原子分布在立方体的角上，氧占据立方体 12 条边的中心，立方体的中心位置可填入不同量的碱金属、碱土金属、铜、银、铊、铅、钍、稀土元素、氢或铵等不同离子，形成非化学计量

配比的化合物 $M_\delta WO_3$.

以 $Na_\delta WO_3$ 为例, Na^+ 离子填入以 WO_3 组成的立方体的中心. 组分为 Na_xWO_3 的晶体,其立方体中心存在 $1-x$ 空缺. 为了保持晶体结构的电中性,每填入一个 Na^+ 离子,则相应地有一个六价 W^{+6} 转变为五价 W^{+5},所以从电价平衡的观点来看,其结构式可写为 $Na_x^+W_x^{+5}W_{1-x}^{+6}O_3$,随填入量 x 的变化,晶体性能将随着 x 含量而改变. 当 $x<0.25$ 时, Na_xWO_3 为半导体. 而当 $x>0.25$ 时,则具有金属性质. 表 2.32 列出的是 Na_xWO_3 晶体的结构和性能随成分 x 的变化.

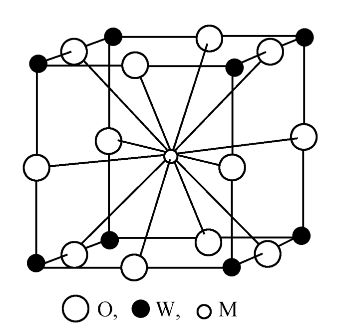


图 2.41 $M_\delta WO_3$ 的晶体结构

表 2.32 Na_xWO_3 的组分、结构和性能

成 分	颜色	晶体结构	晶胞常数/Å	
			a	c
$NaWO_3$	亮黄	$Pm3m$	3.8662	
$Na_{0.81}WO_3$	黄	$Pm3m$	3.851	
$Na_{0.70}WO_3$	橙	$Pm3m$	3.842	
$Na_{0.65}WO_3$	红	$Pm3m$	3.838	
$Na_{0.58}WO_3$	紫	$Pm3m$	3.832	
$Na_{0.44}WO_3$	蓝	$Pm3m$	3.821	
$Na_{0.28}WO_3$	蓝	四方(Ⅰ)	17.10	7.496
$Na_{0.10}WO_3$	暗蓝	四方(Ⅱ)	$5.25\simeq\sqrt{2}a_0$	$3.90\simeq a_0$

非化学计量化合物 Na_xWO_3 可用熔融的 $Na_2WO_4-WO_3$ 混合物电解,或是 Na_2WO_4, WO_3 和 W 混合物的加热,以及 Na 和 WO_3 的气相反应等方法制备.

对于 M^+,如果是离子半径较大的 K^+, Rb^+, Cs^+. Tl^+, NH_4^+,除四方晶系外,还可形成六角晶系. M^+ 位于六角形的孔道内,图 2.42(a)和(b)分别为六角晶系的 $M_\delta WO_3$ 和四方(Ⅰ)型的 $M_\delta WO_3$ 结构沿 z 轴投影. 图中只示出 $[WO_6]$ 八面体的连接方式.

与钨青铜相似,还有钼青铜 $M_\delta MoO_3$、钒青铜 $M_\delta V_2O_5$、钛青铜 $M_\delta TiO_2$、铂青铜 $M_\delta Pt_3O_4$ 等,都是由碱金属插入它们的结构中而形成非化学计量的化合物.

5. 夹杂形成的非化学计量化合物 主体是一种层状化合物,例如具有 CdI_2 或 $CdCl_2$ 型的结构,图 2.43 为 CdI_2 型晶体结构. 碱金属或铵等夹杂在层状化合物的层间形成非化学计量的化合物. 这种夹杂化合物在过渡金属二硫化合物中经常出现. 例如 $Li_\delta TiS_2(0<\delta<1)$,主体为 TiS_2,具有 CdI_2 型的层状结构. 阴离子 S^{2-} 按变形的六角密堆积排列,阳离子 Ti^{4+} 有规则地占据一半八面体空隙,从图 2.43 可见,沿 z 轴的各离子分布如下:

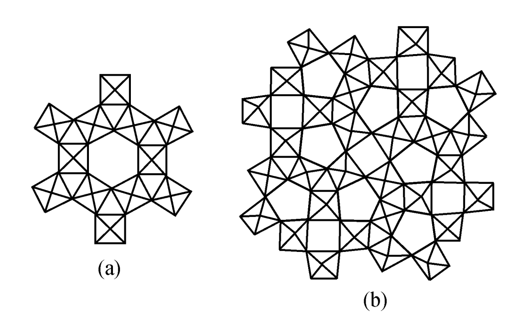


图 2.42　六角(a)和四方(b)晶系的 $M_\delta WO_3$ 结构中八面体[WO_6]的连接方式

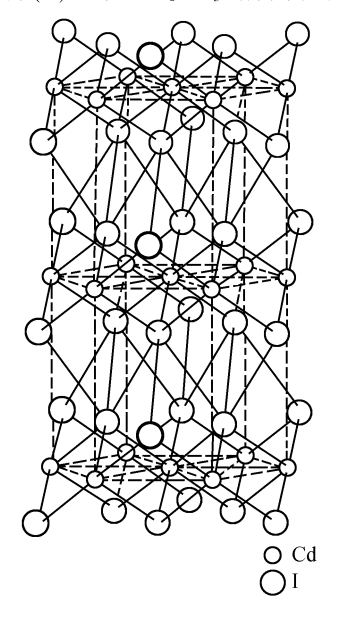


图 2.43　CdI_2 型晶体结构

…

S　六角密堆积排列
Ti　八面体空隙一半被占据　} TiS_2 分子层
S　六角密堆积排列

□ 八面体空隙另一半未被占据

S　六角密堆积排列
Ti　八面体空隙一半被占据　} TiS_2 分子层
S　六角密堆积排列

□ 八面体空隙另一半未被占据

…

在 TiS_2 层状结构中,在同一层内原子间的作用力远大于层间原子间的作用力,相邻的两层硫相互间是以微弱的范德瓦尔斯力相结合,Li^+ 离子可以夹杂在 TiS_2 的分子层之间,释放出一个电子,相应地一个 Ti^{4+} 转变为 Ti^{3+},形成非化学计量的化合物. 当层间八面体空隙全部被 Li^+ 占据,则转变为 $LiTiS_2$ 化学计量化合物.

TiS_2 在锂的蒸气中加热即可形成 $Li_\delta TiS_2$ 夹杂式的非化学计量化合物. 随着 Li^+ 离子的夹杂,点阵常数 c 将随之增加,核磁共振表明 Li^+ 在层间是流动的. $Li_\delta TiS_2$ 有可能应用于锂电池中.

6. 替代式缺位非化学计量化合物　在 $LiIO_3-Mg(IO_3)_2$ 体系中,$\alpha-LiIO_3$ 和 $Mg(IO_3)_2$ 属同晶型结构,其空间群为 $P6_3$. 当 Mg^{2+} 替代 Li^+ 时,形成 $Li_{1-x}Mg_{x/2}IO_3$ 化合物($x<0.5$),在 Li^+ 的等效位置上分布着:

$$(1-x)Li^+ + \frac{x}{2}Mg^{2+} + \frac{x}{2}\square(\square\text{为空位})$$

形成非简单整数比的化合物[72].

此外,沸石分子筛在三维通道中可容纳数量可变的其他分子.

$Li_{8-2x}(SiO_4)_{2-x}(SO_4)_x$, $x=0.58\sim0.96$,而理想化合式 $x=1$,在其结构空隙中可吸收水蒸气或其他分子[73]. 这类物质也可看成是组分复杂成分可变的非化学计量化合物.

参 考 文 献

[1] 埃文思 R C. 著. 胡玉才等译. 结晶化学导论. 北京:人民教育出版社, 1983

[2] Бокий Г Б. Кристаллография, Вгорое Изл. Москва: Изл. МГУ, 1960

[3] Вайнштейн Б К, Фридкин В М и Инденбом В Л. Современная Кристаллография, том 2 Структура кристаллов. Москва: Наука. 1979. 中译本:现代晶体学,第二卷,晶体结构. 吴自勤译,合肥:中国科技大学出版社,1992

[4] 周公度. 无机结构化学. 北京:科学出版社, 1982

[5] Barrett C S, Massalski T B. Structure of Metals, 3rd Ed. New York: McGraw - Hill, 1966

[6] 梁敬魁. 相图与相结构,下册. 北京:科学出版社, 1993

[7] Mackey A L. Acta Cryst. ,1967(**22**):325

[8] Nowaski W, Matsumoto T, Edenharter A. Acta Cryst. , 1967(**22**):935

[9] Rudman P S. Trans. AIME. , 1976(**233**):864

[10] Shannon R D, Prewitt C T. Acta Cryst. B, 1969 (**25**): 925 and Acta Cryst. A, 1976(**32**): 751

[11] Allerd A L, Rochow E C. J. Inorg. Nucl. Chem. , 1958(**5**): 264

[12] 鲍林 L. 著, 卢嘉锡等译, 化学键本质. 北京:人民教育出版社,1983. 68

[13] 韩长日. 化学学报,1990 (**48**): 627
[14] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry, 11th Ed. New York: McGraw - Hill, 1973
[15] Brill R. Solid State Phys. , 1967(**20**): 1
[16] Galasso F S. Structure, Preperties and Preparation of Perovskite - Type Compounds. Oxford - London - New York: Pergamon Press Inc. , 1969
[17] Безносиков Б В. Кристаллография, 1978(**23**): 113
[18] 梁敬魁,车广灿,陈小龙. 高 T_c氧化物超导体系的相关系和晶体结构. 北京:科学出版社,1994
[19] Nevitt M V (Ed.) Electronic Structure and Alloy Chemistry of the Transition Metals. New York: Wiley, 1963
[20] Wood E A et al. . Acta Cryst. 1958(**11**):429
[21] Compton W B, Matthias B T. Acta Cryst. , 1959(**12**): 651
[22] Rudman P S. Trans. AIMS, 1965(**223**):872
[23] Buschow K H J. Rep. Prog. Phys. , 1977(**40**): 1179
[24] Iandelli A, Palenzona A. in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. vol. 2 Eds. by Gschneidner Jr K A and Eyring L. Amsterdam: North Holland Publ. Company, 1979
[25] 梁敬魁,陈小龙,刘泉林等. 自然科学进展,2001(**11**):1009
[26] 梁敬魁,刘泉林,黄丰等. 自然科学进展,2001(**11**):1132
[27] Liu Q L, Liang J K, Rao G H et al. . Appl. Phys. Lett. , 1997(**71**): 1869
[28] Liu Q L, Liang J K, Xu J et al. . J. Phys. Condens. Matter, 1997(**9**): 9947
[29] Liu Q L, Liang J K, Rao G H et al. . J. Phys. Condens, Matter, 1998(**10**): 179
[30] Liu Q L, Liang J K, Huang F et al. . J. Phys. Condens, Matter, 1998(**11**): 9797
[31] Liu Q L, Liang J K, Huang F et al. . J. Alloys and Compounds, 2000(**297**): 33
[32] Liu Q L, Zhou X C, Liang J K et al. . J. Alloys and Compounds, 2000(**307**): 212
[33] Niessen A K, de Boer F R, de Chatel P F et al. . CALPHAD, 1983(**7**): 51
[34] Li H S, Coey J M D. Handbook of Magnetic Materials Vol. 6, Ed. by Buschow K H J, Amsterdam, North - Holland, Publ. Company, 1991: 1
[35] Wang J L, de Boer F R, Bruck E et al. . J. Phys. Condens. Matter, 1998 (**10**): 1430
[36] Yang Y C, Kong L S, Sun H et al. . J. Appl. Phys. , 1990(**67**): 4632
[37] Liang J K, Huang Q, Santoro A et al. . J. Appl. Phys. , 1999(**86**): 2155
[38] Liang J K, Huang Q, Santoro A et al. . J. Appl. Phys. , 1999(**86**): 1226
[39] Girt Er, Altounian Z. Phys. Rev. B, 1998(**57**):5711
[40] Girt Er, Altounian Z, Mao M et al. . J. Magnetism and Magnetic Materials, 1996(**163**): L251
[41] Yan X H, Liang J K, Xie S S. Phys. Stat. Sol. (a), 1992(**134**): 77
[42] Yelon W B, Hu Z. J. Appl. Phys. , 1996(**79**): 1330
[43] Han X F, Pan H G, Liu H L et al. . Phys. Rev. B, 1997(**56**): 8867
[44] Collecott S J et al. . Proc. 7th Intern. Symp. on Magnetic Anisotropy and Coercivity in R - T alloys, (Canberra) 1992: 9192

[45] Li H S, Cadogan J H, Davis R L et al.. Solid State Commun., 1994(**90**): 487
[46] Hu Z, Yelon W B. J. Appl. Phys., 1994(**76**): 6147, Solid State Commun., 1994(**91**): 223
[47] Fuerst C D, Pinderton F E, Herbst J F. JMMM, 1994(**129**): L115; JAP, 1994 (**76**): 6144
[48] Han X F, Yang F M, Pan H G et al.. J. Appl. Phys., 1997(**81**): 5170, 7450
[49] Yelon W B, Hu Z. J. Appl. Phys., 1996(**79**): 1330
[50] Han X F, Yang F M, Zhu J J et al.. J. Appl. Phys., 1997(**81**): 3248
[51] Hasebe A, Otsuki E. Materials Transaction JIM'95 Fall Annual Meeting Hawaii, 1996(**37**): 870
[52] Kalogirou O, Psycharis V, Saettas L et al.. J. Magn. Magn. Materials, 1995(**146**): 335
[53] Huang F, Liang J K, Liu Q L et al.. J. Phys.:Condens. Matter, 1998(**10**): 9183
[54] Huang F, Liang J K, Liu Q L et al.. J. Appl. Phys., 1999(**85**): 6686
[55] Huang F, Liang J K, Liu Q L et al.. J. Alloys and Compounds, 1999(**291**): 239
[56] Huang F, Liang J K, Liu Q L et al.. J. Phys. D:Appl. Phys., 2000(**33**): 780
[57] Liu Q L, Rao G H, Liang J K. J. Phys. Condens. Matter., 2000(**12**): 5473
[58] Liu Q L, Rao G H, Liang J K et al.. J. Appl. Phys., 2000(**38**): 4241
[59] Rao G H, Wu S, Yan X H et al.. J. Alloys and Compounds, 1993(**202**): 101
[60] Hume-Rothery W, Raynor G V. The Structure of Metals and Alloys, 5th Ed. London: Inst. Metals, 1969
[61] 相图相变研究组,物理学报, 1977(**26**): 199
[62] 梁敬魁,张预民. 结构化学,1983(**2**):81;物理学报,1984(**33**): 69
[63] 梁敬魁,饶光辉. 中国科学 A,1987(**30**):1154(中文版);Scientia Sinica A, 1988(**31**): 313(英文版)
[64] Liang J K, Rao G H, Zhang Y M. Phys. Rev. B, 1989(**39**): 459
[65] Liang J K, Tang D S, Che G C. Adv. in Science of China, Chemistry, 1990(**3**): 129
[66] 梁敬魁. 相图与相结构,上册. 北京:科学出版社, 1993
[67] Buerger M J. Phase Transformations in Solids, Eds by R. Smoluchowski, Mayer J E, Weyl W A. New York: John Wiley, 1951: S183
[68] Buerger M J. Fortschr. Minter., 1961(**39**): 9
[69] Rao C N R, Rao K J. Phase Transitions in Solids. New York: McGraw Hill, 1978
[70] Гортер Е В. УФН,1955(**57**): 279
[71] 王国富,黄清镇,梁敬魁. 化学学报,1984(**42**): 503
[72] 梁敬魁,张玉苓,刘宏斌. 物理学报,1980(**29**): 1023
[73] 梁敬魁,张预民. 科学通报,1985(**30**): 339;化学学报,1986(**44**): 117(中文版);1986(**44**): 123(英文版)

第三章　X 射线粉末衍射实验技术

1895 年德国物理学家伦琴(Röntgen)发现了 X 射线. 1912 年劳厄(Von Laue)发现 X 射线的波长和许多晶体的原子间距属同一数量级和 X 射线通过晶体的衍射现象. 随后,布拉格父子导出了布拉格反射定律,奠定了 X 射线晶体学在物理、化学和材料科学中得以广泛应用的基础.

粉末衍射法的基本原理是:一束单色的 X 射线入射到取向完全任意的、数目很大的小晶体上,小晶体的尺寸大约为 1 ~ 10μm. 为减少择优取向,通常多晶样品是转动的. 假设晶体中有一点阵平面(hkl)满足布拉格反射条件,如图 3.1 所示,入射线与(hkl)点阵平面构成 θ 角,其反射线与入射线的夹角则为 2θ. 由于小晶体的取向是任意的,每一组(hkl)平面的衍射线都形成相应以入射线为轴,顶角为 4θ 的圆锥面. 凡是晶面间距大于 λ/2(即 $\sin\theta < 1$ 的情况)、满足布拉格反射条件的点阵平面组都可以获得相应的衍射线锥面. 所有的粉末 X 射线衍射的实验方法都包括有 X 射线源和用于正确地记录满足布拉格定律的晶体衍射线的实验装置[1 ~ 12].

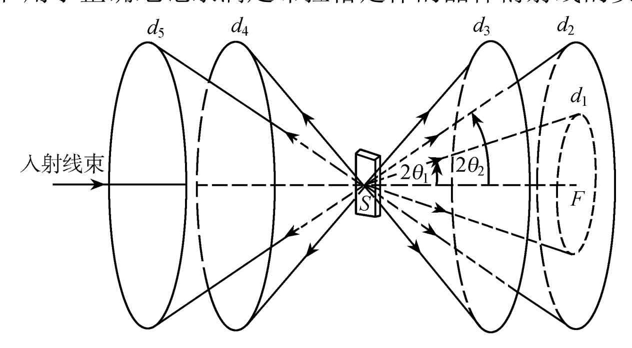


图 3.1　粉末样品对 X 射线的衍射(S 为板状或棒状粉末试样)

§3.1　X 射线源

3.1.1　X 射线发生器

快速运动的电子与物质相碰时发生两种形式的相互作用. 一种是高速电子击出物质原子深处靠近核的束缚得很紧的内层电子,原子被电离,外层的一个电子便会跃入空位,而发射出该原子的特征 X 射线,所发射的特征 X 射线与靶的材料有关. 用于多晶 X 射线衍射分析的就是这部分 X 射线. 这种 X 射线的产生过程是一

个量子过程,它与光学光谱的起源相似. 另一种作用是高速电子在穿过靠近某原子核的强电势时被减速,电子所减少的能量 ΔE 作为一个 X 射线光子而出现,这也是一个量子过程,其频率 ν 由爱因斯坦方程给出

$$\Delta E = h\nu \tag{3.1}$$

式中 h 为普朗克常数,它给出波长连续变化的谱带. 其短波极限 λ_{min} 为轰击电子能量的函数,即

$$\lambda_{min} = \frac{hc}{eV} = \frac{12400}{V} \tag{3.2}$$

式中 V 为电子的加速电压,以伏特为单位;c 为光速.

X 射线发生器是由 X 射线管、高压发生器、X 射线管靶的冷却装置、控制和稳定 X 射线管电流和电压的系统以及各种安全保护电路所组成. X 射线发生器的电路方框图见图 3.2.

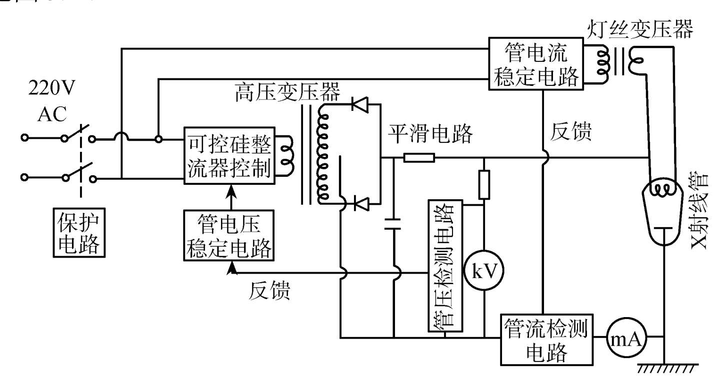


图 3.2　X 射线发生器方框图

1. X 射线管　X 射线管是产生 X 射线的装置. 在 X 射线管中发生高速电子与物质的相互作用. 常用的 X 射线管靠加至灼热的阴极钨丝得到热电子,阴极和阳极靶之间加一高电压,使热电子流过管子轰击靶面,发射出 X 射线.

热阴极 X 射线管比气体管显著的优点是管流和管压可以独立变化,可根据需要改变两者之中的任何一个,而对另一个量没有明显的影响. 在较高电压下管流只是热电子数的函数. 热电子数则取决于灯丝温度.

阳极靶材用导热性好、熔点高的纯金属制成,其特征波长在一个适当范围内均匀分布. 用于衍射分析的 X 射线管的靶材料有 Ag, Mo, Cu, Co, Fe, Cr, W 等. 连续辐射用 W 靶,其余则用特征波长. 不同阳极材料的 X 射线管的特征参数见表 3.1. 靶面上被电子轰击的面积称为焦斑,X 射线的强度由单位面积焦斑的功率来决定. 常用的 X 射线管的焦斑呈线状,常见的 X 射线管的焦斑尺寸和负载功率见表 3.2.

表 3.1　不同阳极材料 X 射线管的特征参数[13]

阳极材料	原子序	特征波长 λ/Å			K 吸收限 /Å	临界激发电势 V_e/keV	最佳使用* 电压/kV
		$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$			
Cr	24	2.28970	2.293606	2.08487	2.07020	5.99	40
Fe	26	1.936042	1.939980	1.75661	1.74346	7.11	40
Co	27	1.788965	1.792850	1.62079	1.60815	7.71	40
Cu	29	1.540562	1.544390	1.392218	1.38059	8.98	45
Mo	42	0.709300	0.713590	0.632288	0.61978	20.00	80
Ag	47	0.5594075	0.563798	0.497069	0.48589	25.52	80

注：$\lambda(K\alpha)=[2\lambda(K\alpha_1)+\lambda(K\alpha_2)]/3$，

* 取出角 $\alpha=6°$，

一般情况下，X 射线管的使用电压不超过 60kV.

表 3.2　常用 X 射线管的主要参数

类　型	焦斑尺寸 /mm	额定功率 /kW	比功率 /W· mm^{-2}
细焦点	0.5×12	2.0	333
常规焦点	1.0×12	2.5	208
宽焦点	2.0×12	3.0	125
转动阳极	0.5×10	15.0	3000

注：目前商品的 X 射线管的功率高于表 3.2 所列的数据.

X 射线管阳极特征波长输出强度 $I(\lambda)$ 可用式(3.3)估算，式中 K 为常数，i 为管电流，V_o 和 V_e 分别为 X 射线管高压和该阳极材料的临界激发电压，指数 n 一般取 1.6，当 $V_o>2V_e$，n 逐渐接近于 1.

$$I(\lambda) = Ki[V_o - V_e]^n \tag{3.3}$$

输出 X 射线强度除了考虑上述因素外，还应考虑实际工作时的取出角，取出角 α 定义为 X 射线管阳极平面与 X 射线入射光栏之间的夹角. 对于不同取出角 α，最佳电压的选择由等功率曲线确定. 随着 X 射线管电压的增高，电子的穿透能力加大，所产生的特征 X 射线从靶面射出时的吸收将随之增加，因而在等功率的曲线上，特征 X 射线的输出强度随 X 射线管压的变化将出现峰位置，且峰位置与取出角 α 有关. 对于不同靶材料，由于电子的穿透能力和射线被吸收的不同，它们的等功率曲线是不相同的. 图 3.3 是 Cu 靶在等功率条件下不同取出角的输出特征 X 射线强度随管电压变化的曲线[14]. 从图3.3 可见，不同的取出角 α 最佳的管压是不同的. 例如，对于 Cu 靶 $\alpha=3°$，最佳管压为 35kV；$\alpha=6°$，则最佳管压为 45kV.

由于在使用过程中，X 射线管的老化、冷却水温度与焦点的漂移，以及电路的不稳定性，都将影响 X 射线强度输出的稳定性. X 射线强度的波动，取决于 X 射线管流和管压的漂移. 微分式(3.3)，得：

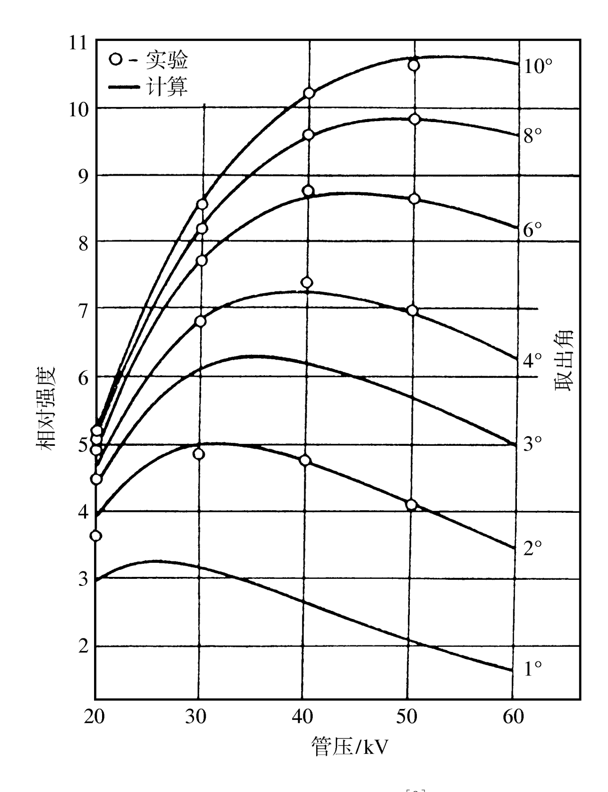


图 3.3　Cu 靶等功率曲线[9]

$$\frac{\Delta I}{I}=\frac{\Delta i}{i}+\frac{1.6\Delta V}{V_o-V_e} \tag{3.4}$$

有效 X 射线强度与光栏尺寸和靶的焦点有关,出射 X 射线的有效宽度 B 与焦点真实宽度 W 和取出角 α 的关系为

$$B=W\sin\alpha \tag{3.5}$$

假如 X 射线管的焦点为 1mm×10mm,用取出角 α 为 6°的线焦点衍射仪,则出射 X 射线横面积为 0.1mm×10mm. 如果用点光源,例如德拜-谢乐(Debye - Scherrer)照相法,则出射 X 射线的横面积为 1mm×1mm. 单位焦斑面积上的功率即亮度,它是 X 射线管的一项重要指标,高亮度 X 射线管对结构分析有很大好处,它可以缩短曝光时间,特别对易变性的试样显得尤为重要,同时还可以提高检测的灵敏度和谱图的清晰度以及分辨率. 提高亮度的途径有缩小焦斑尺寸和提高 X 射线管的功率两种方法. 微焦斑 X 射线管的焦斑直径可小到 10～50μm. 大功率的 X 射线源的功率可达 90kW.

热阴极 X 射线管有低功率(低于 3kW)的封闭式固定靶管和高功率可拆式旋转靶两大类. 这两类 X 射线管现有的部分产品分别见表 3.3 和表 3.4.

表 3.3　常用封闭式 X 射线管的特性

厂　　家	型　　号	焦斑尺寸/mm	窗口材料	最大功率/kW	最高电压/kV	灯丝电压电流
中国丹东仪器元件厂	IJX_4-50	1×10	0.5Be	0.35～1.0	50	11V×3.8A
荷兰菲利浦斯公司	PW2243－2248	1×10	0.3Be	1.5～2.4	60	9.5V×3.8A
荷兰菲利浦斯公司	PW2263－2268	2×12	0.3Be	2.7	60	8.5V×3.8A
荷兰菲利浦斯公司	PW2773/00	0.4×12	0.3Be	1.8～3.0	60	9.5V×3.8A
日本理学电机公司	9407B－G	1×10	0.3Be	0.6～1.5	50	13.5V×3.8A
英国 Enraf-Nonius	Y613－618	1×10	云母-Be	0.4～1.2	50	(6.5～11)V×(2.8～3.8)A
德国西门子公司 (现为 Braker 公司)	FK60－10 EK60－20	1×10 2×12	0.3Be 0.3Be	1.5～2.0 2.7	60 60	(5.6～7.3)V×4.1A (5.6～7.3)V×4.1A
美国 Syntex	AEG－F50	1×10	0.3Be	0.35～1.0	55～60	11V×3.8A
美国通用电气公司	CA－8S	0.8×12.5	0.3Be	0.5～1.25	50	(3.0～9.0)V×(2.5～4.5)A

注：X 射线管的功率随靶材料而不同，导热性好，靶材料熔点高的可用高功率，例如 Cu，W，Mo 等. 导热性差的靶材料，在低功率使用，例如 Fe，Co，Cr 等. 此外，各厂家产品的性能也有明显差异.

2. 冷却系统　X 射线管只有很小一部分功率转化为 X 射线辐射出来，而大部分的功率却转化为热能. X 射线产生效率 η 的经验关系式为

$$\eta = 1.1 \times 10^{-9} ZV \tag{3.6}$$

式中 Z 是靶材料的原子序数，V 是 X 射线管的外加电压，例如在 100kV 下运转的 W 靶 X 射线管，其效率只有 0.8%，在 30kV 管压下工作的 Cu 靶 X 射线管，其效率则更低，只有 0.1%. 电子束的绝大部分能量都转化为热能，使靶面焦斑处的温度升高. 如果不及时将热量带走，焦斑处靶材料将会熔化，使 X 射线管损坏. 因此，冷却系统就成为提高 X 射线管功率的重要问题.

除了靶焦斑处需要冷却外，高压发生器也需要冷却. 冷却系统通常用冷水. 封闭式 X 射线管通常要求水压 1.3～3kg/cm^2，水流量 3L/min 以上. 旋转靶 X 射线管除了需要冷却靶焦斑处、高压发生器外，真空机组系统也需要冷却. 冷却系统对水压的要求虽然仍可以是 1.3～3kg/cm^2，但水流量需要大量增加，一般需要 20L/min. 冷却系统的入水温度一般不超过 25℃，入水与出水的温差不超过 10℃.

此外，当高精度的 X 射线强度测定时，X 射线管的冷却水温需要恒定. 实验表明，冷却水温度变化 3℃时，其线焦斑可漂移 1μm 左右，从而使射线强度改变 10% 以上[11]. 因此，对于高精度强度测量，冷却系统的水温差应控制在 ±1℃以内.

3. 高压发生器　高压发生器是提供 X 射线管直流高压装置，通常包括高压发生器、灯丝变压器、可控硅整流器等，并将其装在同一个油箱中. 最近几年大部分生产厂采用高频型高压发生器，它具有体积小、重量轻、转换效率高、造价低等优点.

表3.4　几种主要旋转靶X射线管的特性

厂　家	型　号	阳极材料	最高电压/kV	最高电流/mA	焦斑尺寸/mm^2	焦斑负荷/kW·mm^{-2}	转　速/r·min^{-1}	靶直径/mm
日本 理学电机公司	RU-200	Cu,Mo,Fe,Ag,Co,Cr等	60	200	0.5×10	2.4	2500	99
日本 理学电机公司	RU-500	Cu,Mo,Co,Ag,Cr	60	500	0.5×10	6.0	6000	150
日本 理学电机公司	RU-1000	Cu,Mo,Co,Ag,Cr	60	1000	1×10	6.0	10000	250
日本 理学电机公司	RU-1500	Cu,Mo,Co,Ag	60	1500	1×10	9.0	10000	300
日本 理学电机公司	FR (高亮度) RU-200	Cu Cu	60 60	80 32	0.1×1 0.125×2	48 7.5	9000 6000	250 99
日本 理学电机公司	RU-2500V /PC	Cu,Cr,Fe,Co,Ni,Mo,Ag,W,Au	60	400	0.5×10	4.8	6000	99
日本 玛珂科学仪器公司 MAC Science Co Ltd	M18XAHF M21XVHF22	Cu,Mo,Co,Ag,Cr,Ni,Fe,Au,W	60 60	500 400	0.5×10 0.5×10	6.0 4.8	6000 5400	80 95
英国 Elliott	GX-13.18	Cu,Co,Mo,Cr,Ag	50	54	0.1×1	27	4500	457
英国 Elliott	GX-20	Cu,Co,Mo,Cr,Ag	50 50 50	24 60 80	0.1×1 0.2×2 0.3×3	12 7.5 4.5	3000 3000 3000	89 89 89
英国 Elliott	GX-21	Cu,Mo,Cr,Ag	60 60 60 60 60	20 50 75 160 250	0.1×1 0.2×2 0.3×3 0.5×5 0.5×10	12 7.5 5 4 3	3000 或6000	300 ~382
英国 Elliott	Delft	Cu	50	500	1×10	2.5	3000	300

对于衍射仪工作,要求高稳定性的直流高压和管流. 管压和管流的控制和稳定,多系采用“次级检测初级控制方式”,先检测出实际施加于X射线管的电压和电流,然后控制输入电源,使实际电压、电流与设定电压、电流相等. 高压发生器除了要求大功率输出外,管流和管压的稳定度也是高压发生器的重要指标之一. 对于一般性使用衍射仪分析工作,管流和管压的综合稳定性要求,其漂移不超过0.1%,虽然目前有的高压发生器可达到更高的稳定性,例如德国西门子公司早期生产的与D-500衍射仪联用的高压变压器和荷兰菲利蒲斯公司早期生产的与

APD-10 衍射仪联用的高压发生器的综合稳定性都可达 ±0.02%.

4. 安全保护系统　为了确保操作人员的人身安全和 X 射线衍射仪的正常使用,近代 X 射线仪都安装有各种安全保护电路,当有关工作条件不符合预先设定的要求时,安全保护系统就会自动切断高压或电源,起到保护作用. 安全保护装置主要有:安装在冷却系统水通道上的停水继电器,当停水或水流量不足时,切断高压发生器电源,以及安装在总电路上的过负荷继电器、高压检测电路上的高压继电器和灯丝电流检测电路上的灯丝电源继电器等. 当电路上超过各自的额定值时,将各自切断相应的电源. 对于旋转靶 X 射线发生器还安装有旋转继电器,当旋转靶突然停止转动或转速不足时,继电器将自动切断发生器电源,同时相应的轰鸣器响以报警. 此外,还安装有零位触点,只有当管流、管压的调节旋钮回到零位时,高压线路才能启动,以确保管流与管压不致于骤升.

此外,为了人身安全还应安装有各种标志和采取必要的措施,例如高压指示灯、X 射线窗口开闭指示灯、高压门触点开关、X 射线防护罩以及操作人员容易接触部位的安全标志,并确保其接地电阻小于 10Ω 等.

3.1.2　同步辐射 X 射线源

1. 同步辐射的特性　同步辐射 X 射线源是电子在同步加速器中加速,根据电动力学理论,加速运动的电荷将引起辐射,产生从红外到硬 X 射线的宽频带连续辐射. 同步辐射的连续谱可直接引出使用,也可利用晶体单色器或光栅,在广阔的频谱范围内选择所需要的应用波长,不受 X 射线管靶材料特征辐射波长的限制. 同步辐射不但具有高强度的优点,它的亮度可达 $10^{18}\sim10^{20}$ 光子数/(s· mm^2· $mrad^2$.0.1%BW)或更高,比常规 X 射线源高 $10^8\sim10^{10}$ 倍或更高. 同时它具有:(1)高度偏振性. 在电子轨道平面内,几乎是 100% 的线偏振光,在轨道平面上下是椭圆偏振光. 在全部辐射中,水平偏振光约占 75%. 脉冲宽度一般为 0.1 ~1ns,脉冲间隔为微秒数量级或几毫微秒到几百微秒范围内可调. (2)良好的准直性. 电子能量 E 愈大,发射角愈小,发射角 $\Psi(\mathrm{mrad})=0.33/E(\mathrm{GeV})$. GeV 级电子储存环发射的同步辐射沿电子前进方向的张角小于 1mrad. (3)光源的焦斑小. 例如中国科学院高能物理所的正-负电子对撞机 BEPC,BL-4 光束线的光斑尺寸为 1mm ×1mm,必要时可获得更小的光斑. (4)高度稳定性. 储存环内电子束的寿命可长达 10h 左右. 光束位置稳定,再现性好.

因此,在固体材料研究中,同步辐射区射线源比常规的 X 射线源具有很大的优越性. 目前世界上主要的同步辐射装置的性能见表 3.5.

2. 同步辐射粉末衍射的应用　由于同步辐射光源比常规 X 射线源在强度,准直平行性,频带宽度以及时间结构等方面具有很大的优越性. 因而同步辐射粉末衍射可以进行许多常规 X 射线源不能进行或难以进行的研究工作,特别是瞬时和

适时在位观察,高分辨粉末衍射和极端条件下的粉末衍射等.

表 3.5 世界上主要同步辐射装置的名称及性能

国家	地点	名称	电流强度 /mA	电子能量 /GeV	特征能量 /keV
美国	Stanford	SPEAR	100	4.0	11.2
	Wisconsin	ALADDIN	500	1.0	1.07
	Brookhaven	NSLS X-ray	500	2.5	4.16
前苏联	Moscow	PAKHRA	300	1.3	1.22
	Yerevan	ARUS	1.5	4.5	8.22
	Novosibirsk	VEPP-3	100	2.25	4.2
德国	Bonn	BONN-II	30	2.5	4.53
	Hamburg	DORIS	50	5	22.9
日本	筑波	光子工厂	500	2.5	4.16
	东京	INS-SOR	30	1.3	1.22
法国	Orslay	DCI	500	1.8	3.63
英国	Daresburg	SRS	500	2	3.2
中国	北京	BEPC	60 ~ 150	2.2/2.8	2.28 ~ 5.79 *
	合肥	NSRL	100 ~ 300	0.8	0.51
	台北	SRRC	300	1.63	1.40
	上海	SSRF	300 ~ 400	3.5	2.2

* 分别用弯转磁铁和扭摆器为插入件.

(1)瞬时和适时在位粉末衍射

(i)连续波长能量色散粉末衍射:由于同步辐射具有高强度,平缓宽频带和时间结构的特点,固定很小的入射角以增加试样被辐射表面积,当满足试样不同(hkl)晶面布拉格衍射条件时,不同波长的辐射同时发生衍射,用半导体固体探测器和多道分析器记录,输出能量色散图谱(见 3.5.3 节半导体探测器一节介绍).利用这种实验可以在很短的时间内得到粉末衍射图谱,以达到瞬时和适时在位观察该试样在不同外界条件下的相状态,从而进行相变过程和反应过程的动力学研究.

(ii)快速粉末衍射:高强度的同步辐射源,经晶体单色器反射后为单色 X 射线. 单色 X 射线入射到按德拜-谢乐衍射几何设计的衍射仪的圆柱状试样上,用多探测器或位敏探测器,同时记录不同衍射角的强度,同样能够快速地获得适时的衍射图谱.

(2)高分辨粉末衍射. 粉末衍射是将三维的倒易空间重叠在一维上,由于许多衍射线的衍射角相差很小,以及试样的不完整性,常规的 X 射线源入射光束的垂直和水平方向的发散度,辐射波长的非单一性等原因均会使衍射线加宽,造成粉末衍射图谱的严重重叠和有关信息的丢失,给结构分析工作带来困难. 而同步辐射

具有高强度、小发散度、高准直平行性和纯辐射波长等优点,加上长准直光栏和双晶单色器的应用,可以大大地提高仪器的分辨率. 在一般情况下,分辨率比常规 X 射线源约可提高一个数量级. 进一步改善单色装置,并经仔细调整,同步辐射源的仪器峰宽 2θ 可达 $0.002°$的高分辨,这对于固体材料的研究有可能获得新的结果. 高分辨率,高清晰的粉末衍射图谱,为正确指标化提供依据,从而可以正确判定晶体所属的空间群. 衍射线峰形的正确性,为研究晶体的微观状态,例如晶粒度、应力应变、择优取向、各向异性等提供重要的基础.

(3) 极端条件下的粉末衍射. 在极端条件下,例如高压、高温、极低温等进行结构分析研究,收集粉末衍射图谱,由于存在着造成极端条件的实验装置,势必引起入射 X 射线被吸收,因此要求入射光源必须高强度,甚至需要高穿透能力的短波长辐射,这些要求是常规的实验室 X 射线源所难以做到的.

极端条件下的粉末衍射,为使造成极端条件的装置简化,试样不转动,固定入射角,使用同步辐射的高强度连续短波长辐射,收集能量色散衍射数据,这是常规实验室 X 射线源所无法比拟的.

§3.2　辐射波长与滤波片的选择

3.2.1　辐射波长的选择

辐射波长的选择主要取决于试样的性质(如试样的化学组成、晶体结构等),以及进行 X 衍射线衍射研究的目的等两方面的因素.

1. 试样对特征 X 射线的吸收要小　所用的 X 射线特征波长应稍长于样品的主要组成元素 K 系吸收限的波长. 否则,高能的 X 射线入射到试样时,试样将会产生荧光 X 射线使底片感光变黑,探测器的背底增加,降低信号/噪音比. 根据元素的 $K\alpha$ 系特征 X 射线波长和吸收限波长,通常取与试样主要成分相同的元素或高一个原子序数的元素的 $K\alpha$ 系特征辐射作为辐射波长. 例如 Fe 基样品不能用 Cu$K\alpha$ 辐射,而必须用 Co$K\alpha$ 或 Fe$K\alpha$ 辐射. 钴基合金则用 Ni$K\alpha$ 或 Co$K\alpha$ 辐射. 如果找不到合适的辐射波长,则可采用试样吸收很小、比试样的 $K\alpha$ 吸收限短得多的辐射. 例如研究 Al 基合金可用 Cu$K\alpha$ 或 Mo$K\alpha$ 辐射.

2. 波长与分辨率　根据试样晶体结构的复杂程度、对称性高低、晶胞大小以及衍射仪和照相机分辨本领等决定采用哪种波长,其目的是为获得在照片上能够分辨,同时有足够多的衍射数据以供分析.

衍射仪和照相机的分辨本领,一般指面间距相近的两条相邻衍射线彼此分开的能力,用 Δ 表示. Δ 与衍射仪或照相机的半径 R 和衍射角的正切 $\tan\theta$ 成正比. 即 $\Delta = KR\tan\theta$. K 为与照相方法有关的常数. 因此可得分辨本领 Δ 与辐射波长的关系

$$\Delta = KR\frac{\sin\theta}{\sqrt{1-\sin^2\theta}} = KR\frac{nS}{\sqrt{1-n^2S^2}} \tag{3.7}$$

式中 $S\equiv\lambda/2d$, S 愈大,即 λ/d 愈大,分辨本领 Δ 也愈大;当 n 和 d 固定时,则 λ 愈大,Δ 愈大,即当用长波长辐射时,相邻两条衍射线的分离程度也就愈大,但所收集的衍射线数目将会相应地减少.

对于大部分固体元素以及金属合金、无机化合物和矿物,由于其晶体结构比较简单,单胞体积较小,通常可用短波长辐射,如 Mo$K\alpha$. 当然也可用中等波长辐射,如 Cu$K\alpha$, Co$K\alpha$ 和 Fe$K\alpha$ 等. 对于结构比较复杂的合金、无机盐、矿物,为了产生好的衍射花样,应该用中等波长辐射为宜. 大量的有机化合物和某些黏土具有复杂结构和较大的晶胞,用长波长辐射,如 Cr$K\alpha$,可以获得较好的结果.

从 X 射线管射出特征 X 射线的质量来考虑,由于 Cu 的导热性好,对于不同的取出角都可选择最佳的使用 X 射线管的高电压. Cr 靶由于导热性差,其功率比 Cu 靶小 20%,此外,Cr$K\alpha$ 辐射通过衍射仪或照相机的路程,将被空气吸收 50%,而 Cu$K\alpha$ 辐射在同样的情况下只被吸收 10%. 对于 Mo$K\alpha$ 辐射,当取出角 α 为 $3°\sim6°$ 时,其最佳使用 X 射线管压为 80kV,但商品 X 射线管的耐电压只有 55～60kV. 因此,在一般没有特殊要求的情况下,用于晶体结构分析,通常选用 Cu$K\alpha$ 辐射.

所用的 X 射线辐射波长愈长,被试样及空气的吸收及散射也就愈厉害,这样势必增加背底和延长曝光时间. 为解决这个问题,可采用真空照相机和小的试样柱以减小吸收. 但如果试样柱太小、参加衍射的物质太少,也将降低衍射线强度,因此,试样柱大小应综合考虑.

3. 为特殊应用目的来选择波长　为特殊应用目的来考虑辐射波长的选择,例如,点阵常数的精确测量,由于衍射线的 θ 角愈接近于 90°,测量的精度就愈高. 这可从其相对误差的表达式中看出:$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta\cdot\Delta\theta$. 因此需要选择一种辐射,使衍射花样上有若干条强度大的衍射线位于 $\theta>60°$ 的背射区域. 为测定金属合金的应变,必须采用 $\theta>80°$ 的衍射环. 为了获得高角度的衍射线,必要时可不必滤掉 $K\beta$ 辐射,甚至可以应用合金靶,以获得多种辐射的波长,使在高角度有足够多的衍射线.

3.2.2　滤波片的选择

由 X 射线管辐射出来的 X 射线,除了 $K\alpha$ 特征辐射线外,还有 $K\beta$ 以及波长范围很宽的连续辐射. 为了便于对试样衍射结果进行解释,通常必须把 $K\beta$ 辐射除去. 除去 $K\beta$ 辐射除了用晶体单色器和甄别线路外,最简单的方法是选用一种材料放在入射 X 射线与试样之间或探测器前面(例如接收光栏或照相底片前面). 滤波片材料的原子序数一般较 X 射线管靶材料的原子序数小 1 或 2,其 K 吸收限必

须正好位于 X 射线管辐射的特征谱线 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 之间,如图 3.4 所示. 射线通过滤波片后,大部分的 $K\beta$ 辐射被滤掉,而 $K\alpha$ 辐射的强度只受到很小的损失. 因此得到基本上是单色的 $K\alpha$ 辐射.

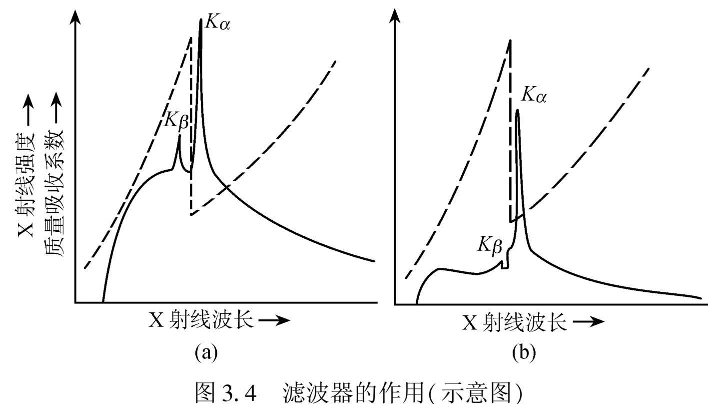


图 3.4　滤波器的作用(示意图)

(a)通过滤波片前;(b)通过滤波片后

－ － － － 为滤波片质量吸收系数;——为 X 射线谱

表 3.6 列出了常用的 X 射线管和其相应的滤波片材料. 表中所列的滤波片厚度是 $K\alpha$ 辐射强度损失 50% 的数值. 从表 3.6 可见,未被滤波片吸收的 $K\beta$ 辐射强度是很小的.

表 3.6　X 射线管靶材及其相应的滤波片材料

靶材	$K\alpha$ 双线的波长 λ/Å	滤波片材料	滤波片厚度 /mm	滤波片厚度 /g· cm^{-2}	被吸收的 $K\beta$ /%
Ag	0.561	Pd	0.0461	0.056	96.0
		Rh	0.0480	0.060	96.4
Mo	0.711	Nb	0.0481	0.040	96.5
		Zr	0.0678	0.044	96.8
Cu	1.542	Ni	0.0170	0.015	98.4
Ni	1.659	Co	0.0158	0.014	98.7
Co	1.790	Fe	0.0166	0.013	98.9
Fe	1.937	Mn	0.0168	0.012	99.2
Cr	2.291	V	0.0169	0.010	99.4

注:表中所给厚度为降低 $K\alpha$ 辐射 50% 的厚度.

应用一种元素作滤波片,可以提高 $K\alpha$ ∶$K\beta$ 辐射强度比,但其辐射不完全是单色的. 用两种元素滤波片组成的补偿滤波器就有可能获得接近单色辐射的结果. 其实验方法是在 X 射线的光路上交替更换两种吸收边正好处在 X 射线 $K\alpha$ 辐射波长上下的滤波片,两次衍射结果的差值相应于两种滤波片吸收限之间的接近单色波长的衍射结果. 为达到这一目的,必须仔细调节两种滤波片的厚度 t,使其在吸

收限的长波长和短波长两个区域,两种滤波片的 μt 相等(μ 为线吸收系数). 对于常用的辐射,补偿滤波器两种不同元素的计算厚度见表3.7.

表3.7　补偿滤波器两种元素的计算厚度

靶材元素	滤波片对		(A)滤波片厚度		(B)滤波片厚度	
	(A)	(B)	/mm	/g·cm^{-2}	/mm	/g·cm^{-2}
Ag	Pd	Mo	0.0275	0.033	0.039	0.040
Mo	Zr	Sr	0.0392	0.026	0.104	0.027
Mo	Zr	Y	0.0392	0.026	0.063	0.028
Cu	Ni	Co	0.0100	0.0089	0.0108	0.0095
Ni	Co	Fe	0.0094	0.0083	0.0113	0.0089
Co	Fe	Mn	0.0098	0.0077	0.0111	0.0083
Fe	Mn	Cr	0.0095	0.0071	0.0107	0.0077
Cr	V	Ti	0.0097	0.0059	0.0146	0.0066

例如 Cu$K\alpha$ 辐射 $\lambda=1.542$Å,选取 Ni 作为短波长的滤波片,Ni 的 K 系吸收限为1.488Å,Co 作为长波长的滤波片,Co 的 $K\alpha$ 系吸收限为1.608Å,选取适当的 Ni 和 Co 箔的厚度,见表3.7. Ni 滤波片和 Co 滤波片两次衍射结果的差值即为1.488~1.608Å 波长范围的衍射结果,Cu$K\alpha$ 特征辐射波长在这个范围内. 因此可认为主要是 Cu$K\alpha_1$ 和 Cu$K\alpha_2$ 的衍射结果.

3.2.3　试样和滤波片荧光辐射的消除

入射 X 射线通过试样和滤波片将产生荧光辐射,影响试样衍射强度的准确性,参考文献[15]中论述了滤波片放置的位置和材料等因素对实验结果的影响. 表3.8 列出阻挡荧光辐射的最佳滤波片组和放置位置,以便从测得的衍射强度中消除或减弱荧光辐射的影响.

§3.3　粉末衍射照相机

粉末衍射照相机从1916年德拜(Debye)和谢乐(Scherrer)设计和开始使用至今已有九十多年的历史. 与衍射仪相比,由于这种照相机所需要的样品量少,可以获得所期望的分辨率和灵敏度,且设备简单、价格低廉,不需要高稳定性的管压和管流的 X 射线源,目前仍被广泛地使用,作为粉末衍射法收集衍射数据的重要实验装置之一和衍射仪的补充. 据估计[9],目前全世界使用的德拜-谢乐型照相机超

表 3.8　消除荧光辐射滤波片组放置位置

X 射线靶	Fe	Co	Ni	Cu	Mo
滤片组	Mn + Cr	Fe + Mn	Co + Fe	Ni + Co	Zr + Y
试样中的元素	滤波片组放置位置				
H…Ar					
K	2	2			
Ca…Cr	2	2	2	2	
Mn	1	2	2	2	
Fe	1	1	2	2	
Co	3	1	1	2	
Ni	3	3	1	1	
Cu	3	3	3	1	2
Zn…Kr	3	3	3	3	2
Rb		3	3	3	2
Sr,Y			3	3	2
Zr				3	1
Nb					3
Mo					1
Tc…Rh					3
Pb	2				3
Ag…Cd	2	2			3
In	2	2	2		3
Sn…La	2	2	2	2	3
Ce	4	2	2	2	3
Pr	4	2	2	2	
Nd	4	4	2	2	
Pm	1	4	2	2	
Sm	1	4	4	2	
Eu	1	1	4	2	
Gd	1	1	4	4	
Tb	1	1	1	4	
Dy	1	3	1	2	
Ho	3	1	1	1	2
Er	1	1	3	1	2
Tm	1	3	1	1	2
Yb	3	1	1	1	2
Lu	3	1	1	3	2
Hf	3	1	3	1	2
Ta	3	3	1	1	2
W,Re	3	3	1	3	2
Os…Pt	3	3	3	1	2
Au…Bi	3	3	3	3	2

注:1 为滤波片组放置在入射线位置;2 为滤波片组放置在反射线位置;3 为滤波片组放置在任何位置均可;4 为该滤波片组不可能消除荧光辐射,必须更换 X 射线辐射.

过 20000 台,使用布拉格-布伦塔诺(Bragg – Brentano)型衍射仪约 15000 台. 使用吉尼尔(Guinier)单色聚焦照相机的约 2000 台. 另外,各种类型粉末照相机的设计原理和衍射几何等都可作为各种类型粉末衍射仪设计的基础依据. 它们主要差别仅在于照相法用于记录衍射数据的是乳胶照片,而衍射仪则是用电子学探测器. 因此仍有必要在本节讨论目前仍在使用的几种照相机.

3.3.1　德拜-谢乐(Debye-Scherrer)照相法

1. 照相机的基本要求　粉末衍射照相所记录的主要是衍射线的位置、强度和形状. 德拜-谢乐粉末衍射照相机为一圆筒. 圆筒里装有记录照片,筒中心为样品支架,样品与 X 射线源之间有一个平行光栏与筒轴垂直,并具有出射光栏.

为获得高质量的粉末衍射照片,照相底片必须贴附在照相机的精确的圆柱面上,同时照相机不能漏光,并可防护外来射线辐照底片,样品必须调节到圆柱面的中心轴上,样品转动轴必须与圆柱面轴重合. 入射线与样品转动轴保持垂直. 样品的直径必须很小,否则会增加衍射线的宽度. 为增加参加衍射的晶粒数目,可增加样品的轴向尺寸. 入射光栏和出射光栏的设计必须尽量减少衍射盲区,提高准直性和减少空气的散射线辐射照相底片,同时也要避免 X 射线照射到光栏上所产生的衍射线使照相底片曝光. 如图 3.5 所示. 光栏 1 和 2 即为避免 X 射线打到光栏 3 和 4 部分而产生衍射. 而 1 与 2 位置所产生的衍射线则进入出口光栏. 出口光栏上的荧光屏用来观察样品受 X 射线辐射的情况.

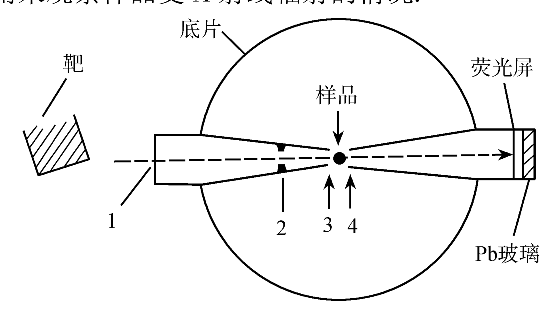


图 3.5　德拜-谢乐照相机结构示意图

德拜-谢乐粉末照相机的尺寸愈大,分辨率愈高,但要增加曝光时间. 常用的德拜-谢乐粉末照相机的直径为 50 ~ 200mm. 在特殊需要的情况下,其直径可超过 200mm. 为使衍射线至零点的距离方便地换算成衍射角 θ,照相机直径取 57.3mm, 76.4mm 和 114.6mm,即它们相距 1mm 分别相当于 1°, 0.75°和 0.5°.

2. 样品的制备　为获得满意的衍射数据,样品的制备是至关重要的. 粉末试样要尽可能的细. 一般情况下,粉末要通过 325 目(相当于小于 45μm)筛网,比较理想的粒度为 1 ~ 10μm,制成直径为十分之几毫米的圆柱体. 当然,试样圆柱的大

小取决于试样对 X 射线的吸收. 对于吸收系数小的试样(如有机物等),试样的直径可适当增加至 1mm. 对于非塑性晶体(如无机盐、氧化物),如果晶粒太粗,可研磨过筛. 但对于多相的试样,各个相的硬度可能不同,为确保取样测试的粉末,能够真正代表试样的成分,试样须经多次研磨,使其全部通过筛网,而后再制成圆柱小棒. 如果试样是可塑性(例如金属、合金等)的,则经锤打或锉成细粉时,晶体内部结构会发生畸变,需要经过退火处理,以消除其冷加工所引起的内应力,而后才能制成圆柱小棒试样.

制成圆柱小棒的方法有以下几种:

(1) 将粉末试样与粘合材料(珂珞酊、淀粉或洋干漆等不与试样发生作用,且本身不产生衍射线、对 X 射线吸收小的材料)混匀制成小棒.

(2) 用林德曼(Lindeman)玻璃或石英拉成细丝(直径小于 0.1mm),丝上涂胶(阿拉伯树胶,洋干漆,在苯中的橡皮溶液或加拿大树胶等),而后将粉末粘在丝上且卷成小棒状. 显然中心细丝会起着有害的作用,它一方面使试样加粗,另一方面受 X 射线照射会产生漫散辐射. 也有用头发丝钉在照相机顶上,下端用重物把它拉直,试样用胶粘在头发丝上.

(3) 将粉末试样装在内径为 0.3 ~0.5mm 薄壁的林德曼玻璃,石英玻璃,珂珞酊或聚苯乙烯等对 X 射线吸收小的毛细管内避免沾污. 这种方法虽然增加了漫散辐射,其优点在于将毛细管装好后,可以研究接触空气(或水分)会发生变化的试样.

(4) 如果试样为微晶可塑性的金属,可车制成圆柱小棒,而后用化学方法或电解方法溶去其表面加工层,使其成为十分之几毫米的针状试样.

3. 德拜-谢乐照相机类型　由于照相底片的装法不同,德拜-谢乐照相机主要有对称型和反对称型两类.

(1) 对称型. X 射线衍射线在照片上的分布是对称的,如图 3.6 所示. 图 3.6 的左面示出的是照片相对于入射线的位置,右边则为展开的衍射照片.

(i) 布雷德利-杰伊(Bradley-Jay)正规装片法,如图 3.6(a)所示. 底片中部的圆孔放置于后光栏的位置,圆孔相应于低角度,在照片的高角度装有一对刀边,衍射线分布于两个刀边之间,衍射线相应的布拉格角 θ 由刀边常数 θ_k 校正

$$\theta = \theta_k \cdot S/S_k \tag{3.8a}$$

(ii) Van Arkel 背射装片法,如图 3.6(b)所示. 与布雷德利-杰伊正规装片法不同的是,底片圆孔位于入射光栏位置,圆孔相应的是高角度,一对刀边位于低角度,衍射角 θ 与衍射线距离 S' 的关系为

$$\theta = 90 - \theta_k \cdot S'/S_k \tag{3.8b}$$

考虑到底片经显影、定影、冲洗等过程可能引起不均匀伸缩所带来的误差,对于背射装片法,将随着 θ 的增加,这种误差将随之减少. Van Arkel 装片法可提高

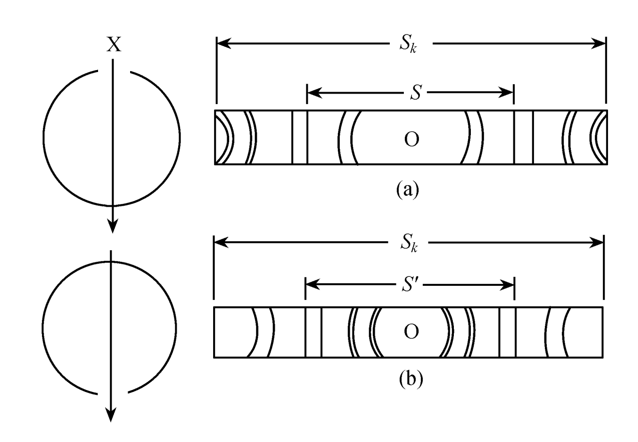


图 3.6　对称型德拜-谢乐照相法底片安装位置

(a)布雷德利-杰伊正规装片法;(b)Van Arkel 背射装片法

高角度衍射线的准确度.

(iii) 对称法刀边常数 θ_k 的标定. 对称型照相机刀边常数 θ_k 有的作者用标准物质来测定. 这种方法的缺点在于标准物质的点阵常数也是有误差的,同时取决于标准样品的来源和纯度. 用这种方法测得的点阵常数的准确度无法超过标准样品点阵常数的准确度. 黑格(Hägg)和斯各特(Scott)建议在底片上印上标尺,以校正底片的均匀收缩[16,17].

标定对称型照相机比较好的方法是:截取一条 X 射线照相胶片,两端各切成 45°角,当弯成圆柱时,其长度要略小于照相机的圆周长度,以免重叠. 胶片在 X 射线的入射和出射光栏处各穿一圆孔,经曝光后,如图 3.7 所示. 图中斜阴影部分为胶片被感光部分. A,B 两直线为刀边. 定标时,B 与 B'在圆柱体的同一母线上. 因此刀边常数 $\theta_k = \dfrac{\pi \cdot AB}{2BB'}$. 这种定标方法只用了一个绝对常数 π,所以它比用标准样品,或直接刻度要准确[18].

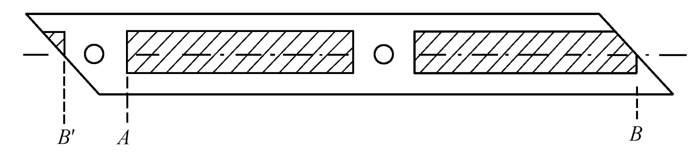


图 3.7　标定照相机刀边常数的照片

(2) 反对称型. 在底片的直径位置开两个圆孔,分别位于入射和出射光栏的位置. 以两个圆孔为中心,衍射线在其两旁对称分布. 照片的有效直径由圆孔两旁对称衍射线来确定. 这种装片法的优点在于它无需刀边,也无需标准样品校正,直

接由待测物质的衍射线来确定相机的有效直径. X 射线入射和出射所处底片位置的不同,底片开孔位置有两种方法. 一种是开孔在底片的 1/4 和 3/4 处,如图 3.8(a)所示的 Stranmanis 法. 另一种开孔不在底片的 1/4 与 3/4 处,以多收集高角度成对的衍射线,如图 3.8(b)所示的 Stranmanis-Wilson 法. 图 3.8 为反对称法衍射照相底片开孔位置和衍射图谱. 左边为照片与入射线的位置,右边为反对称法展开的衍射照片.

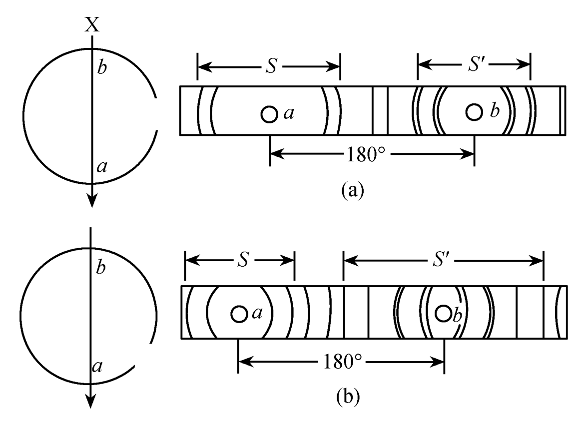


图 3.8　反对称型粉末照相法底片安装位置

(a) Stranmanis 开孔法; (b) Stranmanis-Wilson 开孔法

通常由于高角度衍射线的衍射强度较弱,同时比较弥散,不容易测准. Stranmanis-Wilson 法能够多收集一些高角度成对的衍射线,以提高测定相机有效直径的准确性. 衍射角 θ 分别为

$$\theta = \frac{45S}{ab} \qquad 和 \qquad \theta = 90 - \frac{45S'}{ab} \tag{3.9}$$

3.3.2　西曼-波林(Seemann-Bohlin)聚焦照相机

德拜-谢乐照相法的入射 X 射线经过准直光栏入射到试样上,由于入射光栏的限制,只有部分入射 X 射线被利用,而 X 射线光管辐射出来的大部分发散 X 射线未被利用,因此所需的曝光时间长.

从聚焦几何学已知,一个圆的相同内接角其相应弧长应该相等. 西曼-玻林(Seemann-Bolhlin)根据这一原理设计了粉末聚焦衍射照相机,其衍射原理如图 3.9 所示. 照相机入射光栏(狭缝)I、样品 S 的圆柱形表面、照相底片 F 在同一个圆柱面上. M,N 为相机刀边.

由于狭缝很小,并且具有有限的高度,可基本上满足聚焦条件. 发散的 X 射线源通过照相机的细狭缝辐射到样品表面. 在试样的不同位置,例如 A,B,…等位置

具有相同的面间距 d 值衍射面(hkl),由于入射线和反射线之间的角度在整个样品表面是恒定的,所反射的衍射线在照片上将会聚集成一条明锐的衍射线. 由于比较宽的 X 射线能量被利用,所以大大地缩短了曝光时间. 为了使衍射线均匀,减少试样择优取向的影响,样品颗粒度应小于 10μm. 圆柱面试样可绕照相机的中心轴作小范围的摆动或采用宽焦点的 X 射线源,以增加样品的被照射面积,即让 X 射线源线焦点方向与照相机入射狭缝和圆柱体的轴相平行,并采用单面照相乳胶.

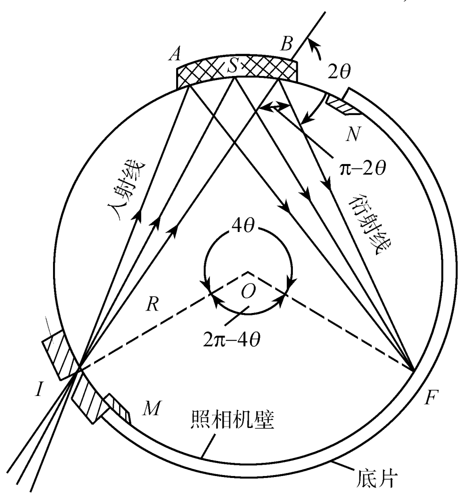


图 3.9　Seemann-Bohlin 聚焦照相机构造及衍射几何示意图

Seemann-Bohlin 照相机的入射光栏与样品相对位置的不同,所收集的衍射角度范围也不同,所收集的角度为 30°～35°. 用 3 种不同位置入射光栏的相机可收集的衍射角范围为 16°～82°. 点阵常数精确测量用的是对称型背射 Seemann-Bohlin 照相机,它用于收集高角度的衍射线,如图 3.10 所示.

对于非对称聚焦照相机,从图 3.9 可见,圆心角 $2(\pi-2\theta)$ 对着的圆周弧是 IMF,因此

$$2R(\pi-2\theta)=IMF=l$$

$$2\pi R-4R\theta=l$$

$$\theta=\frac{2\pi R-l}{4R} \tag{3.10}$$

式中 l 为 IMF 圆周弧长,照片上入射光栏到衍射线的距离,R 为照相机的有效半径,衍射角 θ 用弧度表示.

对于非对称的 Seemann-Bohlin 照相机,实际上因为照相底片不达到狭缝处,衍射照片的原点定不出来,但可以定出两个衍射角的差值 $\theta-\theta'=\frac{\Delta l}{4R}$, Δl 为相应两

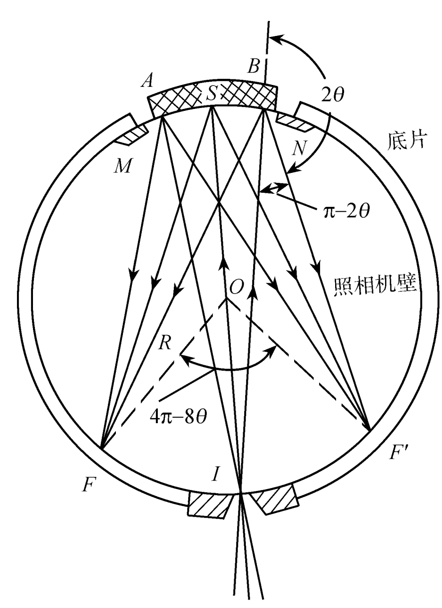


图 3.10　对称背射 Seemann-Bohlin 聚焦照相机构造及衍射几何示意图

条衍射线的距离,因此这种照相机有效半径可采用标准样品或两种波长($K\alpha$ 和 $K\beta$)来定标.

对于背射对称型 Seemann-Bohlin 照相机,可以获得高角度对称的衍射线,两条对称衍射线的弧长$FIF' = 2l = 4R(\pi - 2\theta)$. 在照相机的有效半径为已知的情况下,可直接从对称衍射线的距离求得衍射角 θ 值. 照相机的有效直径由安装在照相机上的两块金属刀边 M 和 N 来标定,刀边常数需经事先测定.

聚焦 Seemann-Bohlin 照相法主要的优点是在不损失分辨率的情况下,而具有较强的衍射强度. 但它主要的缺点是所收集衍射线角度范围比较窄.

如果试样表面的曲率难以制备成与聚焦圆同中心轴,而使用平面样品,则不能使用宽焦点发散的 X 射线源. 在这种情况下,应该用发散度很小的准直光栏,这将造成 X 射线强度的损失,增加实验曝光的时间.

3.3.3　背散射平板照相机

精确测量点阵常数用的是背射平板相机. 图 3.11(a)是其几何原理的示意图. 单色 X 射线通过圆孔准直光栏 I,入射到试样 S 上,其衍射线用平板照相底片 F 记录. 其试样可以是多晶粉末,也可以是平面块状多晶材料. 为减少择优取向的影响,获得连续的衍射线条,平面样品,照相底片或二者同时绕入射 X 射线束作相反方向转动. 同时也可以应用成像平板记录衍射图谱,并直接通过计算机处理衍射数据.

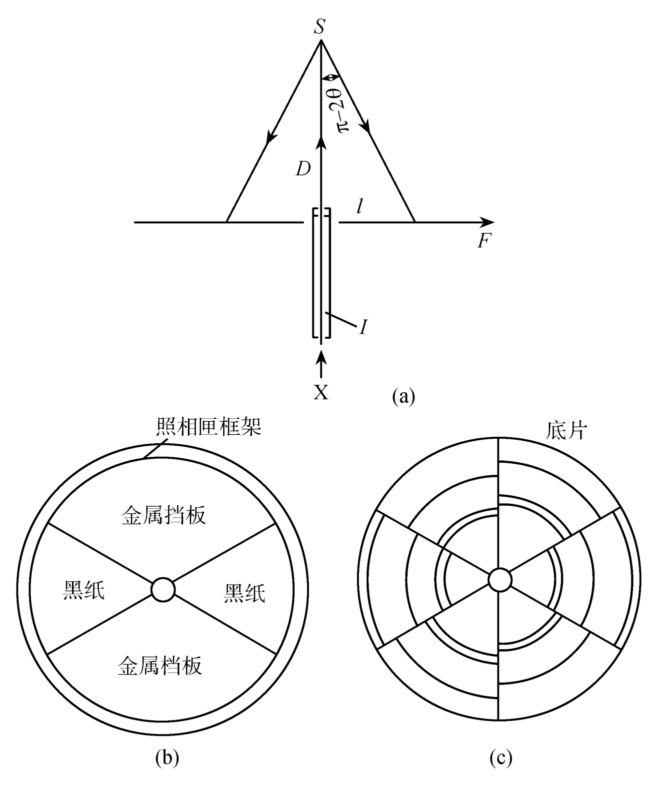


图 3.11　背射平板照相机示意图

(a)衍射几何;(b)相盒;(c)衍射照片

为在一张照相底片(或成像平板)上获得几个试样和标准样品的衍射花样,便于比较和测量,可采用如图 3.11(b)所示的一种照相匣,匣上金属挡板可以转动.因此不同位置就可以记录不同试样或不同温度(如试样有升降温的加热或冷却装置)的衍射花样. 图 3.11(c)示出的是利用这种背射照相匣在同一张底片上所拍摄的 3 个试样的衍射示意图.

背射法衍射角与衍射线位置的关系为

$$\tan(\pi - 2\theta) = l/D \tag{3.11}$$

式中 l 为衍射花样中心(入射线和底片相交处)至衍射线间的距离. 一般情况下,可测量同一面指数衍射线的间距,再除以 2,以避免中心位置不易准确测定的困难. D 为试样至底片间的距离. 对于精确测量,必须加内标校正.

§3.4　粉末衍射仪

X 射线衍射仪与照相法不同,它是用对 X 射线辐射敏感的探测器,记录试样

衍射线的位置、强度和峰形. 用以测定晶胞的点阵常数、原子位置和晶粒度以及应变、畸变等晶体的不完整性. 粉末衍射仪除 X 射线源外,由测角仪和辐射探测器两部分所组成. X 射线辐射探测器主要有气体电离计数器、闪烁计数器和半导体探测器三种类型. 虽然在 20 世纪 40 年代就已提出聚焦或准聚焦衍射仪的设想,但由于技术和造价等原因,在 20 世纪 50 年代以前,由于照相法设备比较简单,造价低廉,X 射线衍射分析工作仍然主要利用照相底片记录衍射线的位置,强度和峰形. 20 世纪 50 年代以后,随着电子学、电子计算机、X 射线探测器以及精密机械加工技术的发展,X 射线衍射仪在各个领域得到广泛的普及和应用. 目前正向着高精度、自动化、计算机智能化以及一机多用方面发展.

由于粉末衍射仪收集试样的衍射图谱中的每一条衍射线的强度是在不同时间逐条测定的,因此 X 射线发生器的输出(包括电压和电流)必须十分稳定. 通常要求电压的稳定性应优于 ±0.1%,X 射线管灯丝电流稳定性优于 ±0.02%. 为确保测量结果的准确度,还必须将探测器高压电源稳定到 ±0.2% ~0.3%,图 3.12 是衍射仪电路布局的方框图.

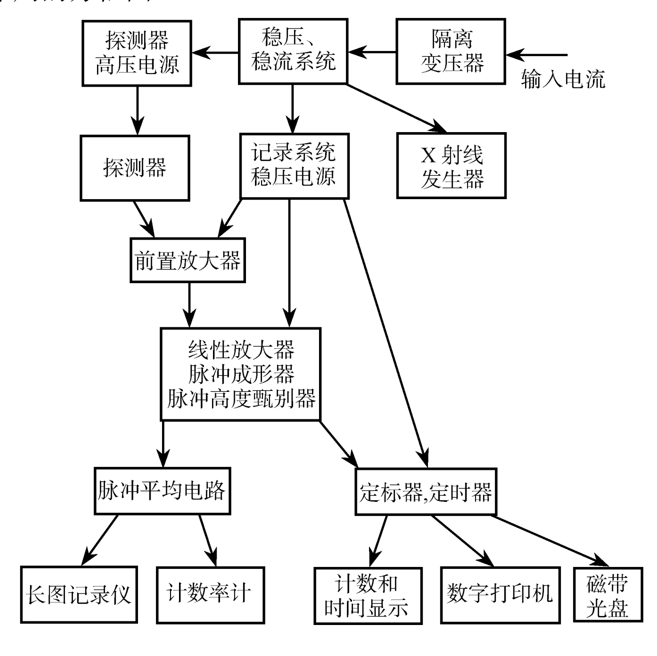


图 3.12　衍射仪电路布局方框图

§3.3 所介绍的几种主要的目前仍在使用的粉末衍射照相机,原则上将收集粉末衍射实验数据的照相底片,改用对 X 射线辐射敏感的探测器,都可改造成粉末衍射仪. 由于机械加工的复杂性,X 射线辐射强度不够,以及辐射强度长时间的

稳定输出存在困难(照相法所有衍射线同时长时间曝光收录),所以当前使用的比较多的仍是准聚焦衍射几何的布拉格-布伦塔诺型的衍射仪. 然而随着高功率、高稳定性 X 射线辐射源(例如转动阳极发生器等)的问世,同步辐射源的应用,对 X 射线辐射高灵敏探测器和精密机械加工技术的发展,以及发散的 X 射线特征波长通过多层膜镜子单色器反射为平行的特征波长输出,大大地提高了入射到试样的平行辐射的强度,由于这些技术的发展使得德拜-谢乐衍射几何的衍射仪成为可能.

3.4.1　布拉格-布伦塔诺(Bragg-Brentano)衍射仪

1. 测角仪的几何和聚焦原理　常用的布拉格-布伦塔诺(Bragg-Brentano)测角仪的衍射几何是在 Seemann-Bohlin 聚焦几何关系的基础上,经修改而成的. 在 Seemann-Bohlin 的聚焦布局中,弯曲表面的试样、X 射线源的焦点和衍射线聚焦点是在同一聚焦圆上,聚焦圆的半径是常数. 但对于不同晶面的衍射线,其聚焦点到试样的距离是不相等的. 而对于布拉格-布伦塔诺测角仪,其准聚焦几何见图 3.13,接收器(X 射线探测器)G 围绕着试样 S 旋转,试样到接收器的距离 SG 保持不变. 为了达到这一目的,试样制成平面,试样的转动速度为接收器转动角速度的一半,即 θ∶2θ 测角仪. 另一种试样水平放置不转动,便于研究液态结构,但可以沿样品垂直轴转动,以减少择优取向,光源和探测器相对作等角度转动,即 θ∶θ 测角仪. 试样表面在任何角度都与聚焦圆相切,聚焦圆半径 r_f 随衍射角 θ 而变化

$$r_f = R/2\sin\theta \tag{3.12}$$

式中 R 为测角仪半径. 聚焦圆半径 r_f 随 θ 角的增大而减小,当 θ=0 时,聚焦圆为无穷大,当 θ 为 90°时,聚焦圆半径 r_f 为测角仪半径 R 的一半.

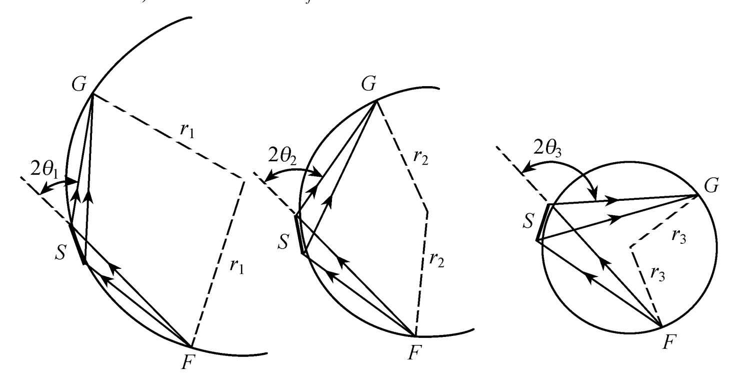


图 3.13　布拉格-布伦塔诺测角仪可变聚焦圆

F 为 X 射线源焦点,S 为平面状试样,G 为聚焦点

由于布拉格-布伦塔诺测角仪所采用的是平面试样以及 X 射线对试样的穿透

性,实际上只有试样表面中心点才严格位于聚焦圆上,所以只有中心轴上的衍射线才严格聚焦于 G 点,试样其他部分的衍射线与 G 点都有一定的散焦. 但是只要入射线的发散度不太大,在聚焦点 G 处的衍射线宽度也不会太大,基本上实现了聚焦作用,从而增加了衍射线的强度.

2. 测角仪结构与光学布局　图 3. 14 是布拉格-布伦塔诺测角仪结构与光学布局原理图. F 为阳极靶,呈线状焦斑 $h\times w$, S 为平面试样,试样外表面中心与样品台及测角仪中心轴相重合. DS 为发散狭缝(它也可放置在 F 与 S_1 之间),它限制入射线水平方向的发散度 γ. RS 是接收狭缝,衍射线通过它进入探测计数器. SS 和 SS' 为散射狭缝,它的作用是阻止空气散射和其他寄生散射进入探测器. S_1 和 S_2 是梭拉(Soller)狭缝,它们是由相互平行、间距很小、对 X 射线高度吸收的重金属薄片(例如 W 和 Ta)所组成,用以分别限制入射线和衍射线在垂直方向的发散度,从而改善了由于采用线焦斑 X 射线源轴向发散度所产生的在聚焦处的散焦现象,提高了测角仪的分辨率,当然这不可避免地将带来衍射强度的损失. 目前大部分商品测角仪的梭拉狭缝的长度 $l=12.7\text{mm}$,薄片间距 $s=0.5\text{mm}$,任何一对邻片之间的基始角度 $\Delta=\tan^{-1}s/l=2.26°$(见图 3. 14 右上角插图)

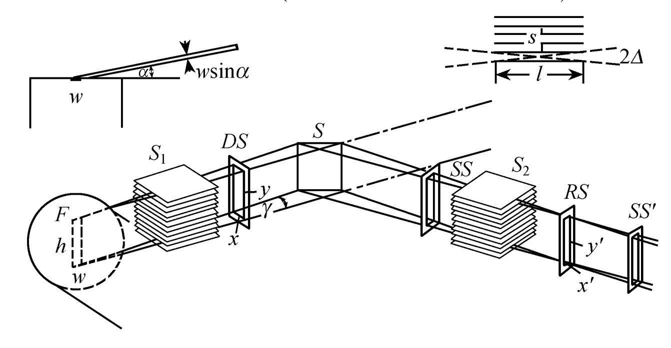


图 3. 14　测角仪结构及光学布局原理图

发散狭缝 DS 和梭拉狭缝 S_1 固定在测角仪上. 接收狭缝 RS、散射狭缝 SS 和 SS'、梭拉狭缝 S_2 和探测器安装在同一个支架上,它可以绕测角仪的中心轴转动. 测角仪的设计是样品台和探测器架可以分别单独绕测角仪中心轴转动,以便于调节;也可样品台以 θ 角,探测器以 2θ 角耦合转动. 样品台与探测器以 1∶2 速率转动,使样品产生的任何衍射线都可以准聚焦于接收狭缝 RS 处.

常用的 X 射线管焦斑的尺寸为 1mm×10mm. 对于衍射仪用线焦斑,X 射线以与靶面成 3°~10°角度取出,用作衍射的入射 X 射线束的实际宽度为 $w\sin\alpha$(见图 3. 14 左上角插图,w 为焦斑在水平方向的宽度). 当取出角 $\alpha=6°$ 时,$w=1\text{mm}$,则入射 X 射线束的实际宽度约为 0. 1mm. X 射线经梭拉狭缝 S_1 限制垂直方向发散度,又经发散狭缝 DS 限制水平方向的发散度后,入射到样品 S 上. 假如发散狭缝

DS 的水平发散角为 γ，则试样表面被辐照的宽度 w_s 为

$$w_s = \left[\frac{1}{\sin(\theta+\gamma/2)} + \frac{1}{\sin(\theta-\gamma/2)}\right] R\sin\frac{\gamma}{2} \tag{3.13}$$

发散狭缝 DS 的发散度 γ 愈大，入射 X 射线强度愈大，但聚焦点散焦现象愈严重，分辨率愈低. 同时试样被照射的宽度与衍射角 θ 有关，因此对于不同的衍射角范围，应该用不同的发散度的狭缝来收集衍射数据.

3. 反射线聚焦单色器　为提高 X 射线衍射线的质量，消除试样荧光辐射的影响，同时尽量减少衍射强度的损失，改善信号/噪音比，对于布拉格-布伦塔诺型衍射仪，通常在接收反射线位置采用热解定向石墨(0002)面弯晶聚焦单色器，使衍射线单色化. 它的前半部光学路程与常用的衍射仪相同. 聚焦单色器的衍射几何和设计制作详见§3.6 介绍. 弯晶聚焦单色器安装在梭拉狭缝 S_2，接收狭缝 RS 和探测器的同一支架上. 图 3.15 示出的是平行配置的反射线单色化衍射仪几何原理示意图. 当衍射线在 RS 准聚焦后射到单色器 C 上，经弯晶 C 单色化后只有某一特定的波长被反射，经过 AS 狭缝被探测器所接收. 由于弯晶单色器与接收狭缝 RS 是安装在同一个支架上绕中心轴转动. 因此对于从不同衍射角入射到单色器上的方向是相同的，即对所有衍射角，单色器的反射聚焦的几何条件是相同的，聚焦圆半径 r_m 不变. 对于某一种波长的辐射实际上只需调整一次(取某一强度大的衍射线)单色器的曲率和探测器的位置，即可使用. 当然，当更换其他波长时，必须重新调整单色器的曲率和探测器的位置. 另有一种反平行配置的反射线单色化衍射仪. X 射线源－试样－单色器－探测器呈反平行排列. 它可减少探测器臂的扭转力矩.

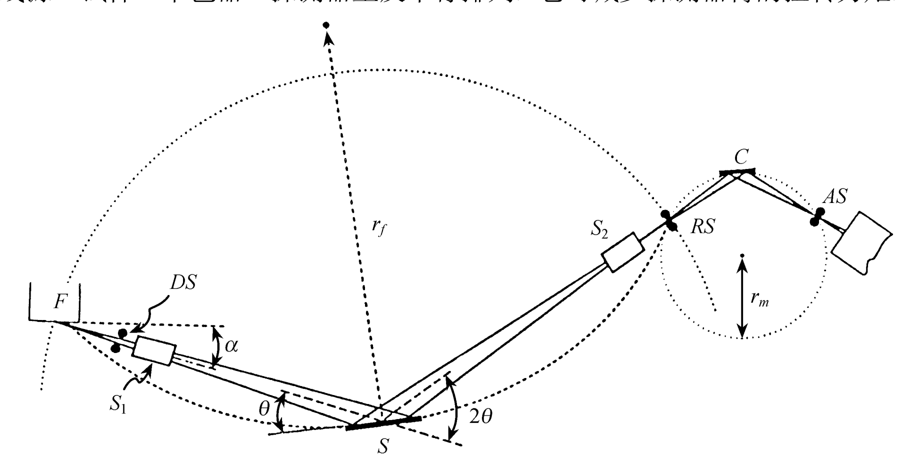


图 3.15　平行配置反射线单色化的布拉格-布伦塔诺型衍射仪的几何排列示意图

F 为靶焦点，DS 为发散狭缝，S_1、S_2 为梭拉狭缝，S 为试样，RS 为接收狭缝，C 为单色器，AS 为计数器光栏，r_f 和 r_m 分别为测角仪和单色器聚焦圆半径

3.4.2　德拜-谢乐型衍射仪

1. 测角仪几何　德拜-谢乐型测角仪的衍射几何如同德拜-谢乐型照相机. 如图 3.16 所示. 试样为圆柱形,试样的制备要求与照相机法相同,试样安装在测角仪的中心,为减少试样的择优取向,试样绕中心轴旋转. 探测器与圆柱形试样平行,并绕测角仪中心轴作等半径旋转. 探测器与试样各自分别独立,并可以任何不同的速度旋转. 如果使用的 X 射线源是线焦点,则其狭缝准直系统如同布拉格-布伦塔诺测角仪的光学布局. 如果使用的 X 射线源是点焦点,则用圆孔狭缝光栏,如同德拜-谢乐照相法.

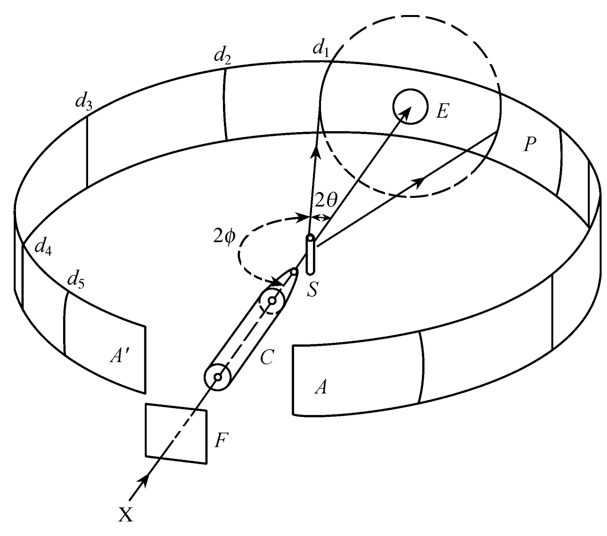


图 3.16　德拜-谢乐型测角仪几何布局

F 为入射线,*C* 为圆孔光栏,*S* 为试样. 探测器围绕着以试样 *S* 为中心作等半径旋转,试样与探测器分别独立转动

由于德拜-谢乐衍射法的 X 射线发生器的焦点与探测器的排布相互独立互不关联,即测角仪的半径(试样到探测器的距离)与 X 射线发生器的焦点的距离不受限制. 对于德拜-谢乐测角仪,为提高测角仪的分辨率,必须增大测角仪的半径. 为减少由于辐射源的发散度而引起强度的损失,以提高信号/噪音比,应使用平行单色光入射线.

2. 平行光单色器　平面晶体用作平行光的单色器是一种比较简单的装置,放在德拜-谢乐照相机前面,晶体固定在一个小架子上,它的方向可以调节. 当晶体旋转到 $K\alpha$ 辐射的反射位置时,$K\alpha$ 辐射从靶辐射中被分离出来. 靶和单色器之间放一光栏,以阻挡非平行线束,并尽可能地缩短它们之间的距离,以提高单色辐射

强度. 由于入射光束常有一定程度的角分散,经平面晶体反射时,靶辐射中只有平行光束被利用,所得的单色 $K\alpha$ 辐射强度很低,虽然可以获得高质量的衍射照片,但所需要的曝光时间很长.

为提高入射到多晶试样上单色射线的单位截面积的强度,目前主要采用有平面会聚单色器和多层膜反射镜单色器.

(1) Fankuchen 平面会聚单色器[19]. Fankuchen 设计了平面会聚单色器的晶体表面不是晶体的反射面,而是磨成斜面,其外表面与反射面成一定的夹角 α. 在这种情况下经过单色器后的反射线束发生聚集,宽度变小. 如图 3.17 所示. 当 $\alpha = \theta/2$ 时,反射线的宽度约为入射线的一半. 它与晶体的表面就是反射面的情况相比,单位面积反射线的强度提高了一倍. 这种会聚单色器的优点,在于它比较容易制作,但有效的单位面积强度的提高不可能很多.

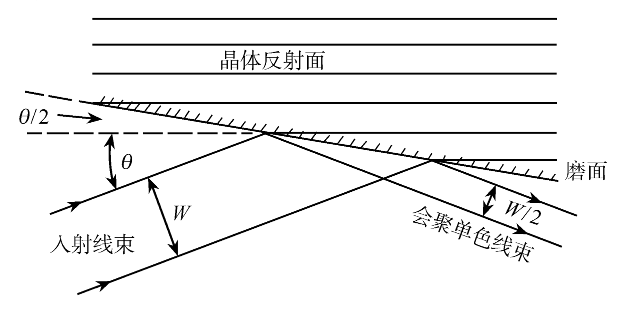


图 3.17　Fankuchen 会聚单色器的原理

(2) 多层膜反射镜单色器. 应用对 X 射线反射能力强的(例如 W, Ta, Mo 等)或对所需要的特征谱线吸收小的(例如对于 $CuK\alpha$ 辐射用 Ni)物质,制备 20 ~ 100 层对的 W/Si, W/B_4C, Mo/B_4C 或 Ni/C 的梯度多层膜(例如用溅射等实验方法). 多层膜的层间周期约为 10 ~ 100Å,构成满足布拉格衍射的光栅,入射角一般为 0.5° ~ 5°之间. 多层薄膜层间距在横向连续变化,如图 3.18(a)所示.

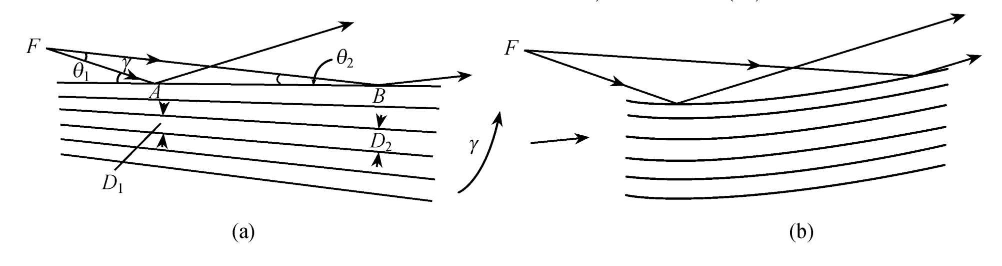


图 3.18　多层膜反射镜单色器示意图

(a)横向层间距梯度多层膜;(b)经弯曲后为平行反射线的单色器

以薄膜的层间距 D 作为光栅,反射 X 射线,为使在多层膜的表面的不同位置

所反射都是 $K\alpha$ 特征射线,这就要求在不同的入射角 θ 位置,其层间距 D 值是不同的. 不同入射位置都必须满足:$2D_n\sin\theta_n=\lambda$. 例如,对于 Cu$K\alpha$ 辐射,$\lambda=1.542$Å,假设在 A 处的层间距 $D_1=10$Å,则入射角 $\theta_1=4.42°$,取 X 射线源的发散度 $\gamma=3°$,则在图 3.18 上 B 位置的入射角 $\theta_2=\theta_1-\gamma=1.42°$,$B$ 处的薄膜层间距 D_2 应为 31.11Å,即从 A 位置的层间距为 10Å 连续变化到 B 位置的层间距为 31.11Å. 如果所制备的多层膜满足上述条件,则反射线的波长全部是 Cu$K\alpha$ 辐射.

入射线照射的横向宽度取决于发散角 γ 和焦点到 A 点的距离 FA. $AB=\frac{\sin\gamma}{\sin\theta_2}\cdot FA$,如果 $FA=3$cm,则 $AB=6.34$cm.

从图 3.18(a)可见,经过平面梯度多层膜反射镜后,反射线虽全是 $K\alpha$ 辐射,但它们不是平行射线,还必须将多层膜弯曲,弯曲的角度相当于发散角 γ,这种情况才是单色平行射线.

多层膜平行光反射镜在比较理想的情况下,单位面积特征谱线强度可提高 10 倍左右. 在相同的实验条件下,德拜-谢乐型衍射仪将与布拉格-布伦塔诺型准聚焦衍射仪,在相同的衍射仪半径的情况下,探测器所记录的强度将相当. 因为前者通过多层膜反射镜将发散的特征辐射转变为平行光,而后者则是通过试样后将发散的特征辐射聚焦于接收光栏. 但这种反射镜在制备技术上是比较困难的,造价昂贵,目前还不能被广泛使用.

对于德拜-谢乐型衍射仪,如果使用平行光入射,消除由于发散度所造成的入射线强度随测角仪半径的增大而下降,可以使用大半径的测角仪,提高分辨率,同时便于增加附件,例如高低温,高压和真空,以及各种不同气氛等的装置,以研究物质在不同条件的结构.

为提高工作效率,德拜-谢乐型粉末衍射仪的接收信号系统可采用多个探测器或位敏计数器,同时记录某一衍射角范围的衍射强度. 例如需要收集 2θ 为 160°的衍射数据,如果用 16 个探测器同时记录,则每个探测器只需收集 2θ 为 10°的衍射数据,但这 16 个探测器记数效率必须经过标定. 或且每个探测器都与前后相邻的探测器重叠收集部分数据,而后加以归一化处理. 中子衍射常用多探测器收集数据,常用的三轴中子衍射仪有 32 个探测器同时记录,收集 2θ 为 160°时,每个探测器只需收集 5°的数据. 随着 X 射线探测器和位敏计数器灵敏度和分辨率的提高,电子学技术、计算机和精密机械加工等技术的发展,以及多层膜反射镜平行光单色器的应用,造价的降低,德拜-谢乐型粉末衍射仪将有可能商品化和在实际晶体结构分析工作中获得广泛应用.

3.4.3　西曼-玻林型衍射仪

西曼-玻林(Seemann-Bohlin)型测角仪是基于 Seemann-Bohlin 照相机的准聚焦

原理,用 X 射线探测器替代照相机的照相胶片收集粉末衍射数据. 它的主要优点在于不损失分辨率的情况下可获得较高的衍射强度,以及使试样便于使用高、低温等附件. 它的主要缺点是难以制备和安装与聚焦圆同心的相同曲率半径的试样,也难以获得较低角度的衍射线,以及难以有效地消除试样荧光辐射而引起的背底加大.

§3.5　X 射线探测器

X 射线探测器是 X 射线衍射仪的重要组成部分. 它包括换能器和脉冲形成电路,换能器将 X 射线光子能量转变为电流,脉冲形成电路将电流转变为电压脉冲,并被计数装置所记录. 常用 X 射线探测器的主要有气体电离计数器、闪烁计数器和半导体探测器(包括掺 Li 的 Si 二极管探测器 Si(Li),本征 Ge 探测器等).

3.5.1　气体电离计数器

气体电离计数器是由充气的圆筒保护罩和两个电极所组成,有电离室、盖革-米勒和正比计数器 3 种类型,所充的气体是一个大气压或比一个大气压稍低的惰性气体(如氩、氪、氙)和少量的猝灭气体(例如 10% 的甲烷或 1% 的氯气). 特征 X 射线通常具有足够的能量使惰性气体分子电离. 例如 Cu$K\alpha$ 辐射的光子能量是 8040eV,电离一个氩原子只需要 29eV,所以每吸收一个 X 射线光子,可产生 277 个离子对. 电离一个氙原子约须 20.8eV,每吸收一个 Cu$K\alpha$ 辐射光子,可产生 386 个离子对. 所产生的离子对中的电子在两个电极电位差的作用下,向阳极加速运动. 这些电子在高速运动过程中可再与其他气体分子碰撞,引起更多气体分子的电离,出现电离过程的连锁反应,即所谓"雪崩". 一个 X 射线光子进入计数器可产生大量电子-离子对,这就是所谓气体放大作用. 设 n 为一个光子所产生的电子-离子对数目,N 为最终收集到的电子-离子对数目,令 $N/n = A$,A 为气体放大因子. 实际上每产生一个电子-离子对就有一个电子 e 被阳极丝收集. 因此一个光子进入计数器,便有 Ane 电流通过,如 C 为计数器的电容,则计数器有一电压脉冲输出,其峰值 $V_{max} = Ane/C$. 电离室、正比计数器和盖革-米勒计数器相互之间最根本的区别在于施加在两个电极间的电位差不同. 图 3.19 是这 3 种气体电离计数器所相应的工作电压范围.

1. 电离室计数器　当施加到气体电离探测器的电压低于图 3.19 所示的 V_0 时,电子-离子对将发生局部复合,它不能作为 X 射线探测器应用. 电离室计数器的工作电压范围为图 3.19 的 $V_0 \sim V_1$. 在这个电压范围,与电压低于 V_0 不同,已不存在电子-离子对的复合机会,同时也没有气体放大作用,由 X 射线光子所产生的电子-离子对被全部收集起来,即在此电压范围,气体放大因子 $A = 1$. 由于原电子-离子对是常数,所以脉冲峰值也是常数,电离室计数器由于灵敏度很低,在目前商

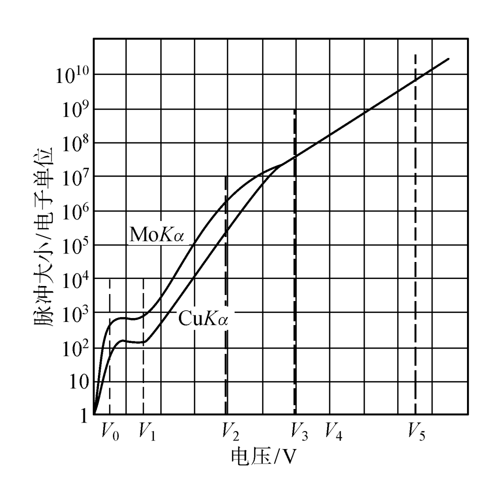


图 3.19　气体电离计数器的脉冲大小与所施加电压的关系

V_0 以下为局部复合；V_0 ~ V_1 电离室区；V_1 ~ V_2 正比区；

V_2 ~ V_3 极限比例区；V_4 ~ V_5 盖革-米勒区；V_5 以上为连续放电区

品衍射仪中已不再用这种探测器.

2. 盖革-米勒计数器　在早期的 X 射线衍射仪中采用盖革-米勒计数器作为 X 射线辐射的探测器. 其工作的电压范围相应于图 3.19 的 V_4 ~ V_5 区域. 盖革-米勒计数管的特点是不管 X 射线光子所产生的初始电子-离子对的数目 n 是多少，经气体放大后达到阳极的电子数都一样，脉冲的峰值仅是管电压的函数，这个区域气体放大倍数 A 可达 10^8 ~ 10^9. 在 V_5 以上连续放电，计数管不能工作. 图 3.20 是盖革-米勒计数器的计数率与所加电压的典型响应曲线. 盖革-米勒计数器电极上的电压低于阈值电压 V_s 时，计数器不产生计数，V_s 是脉冲开始被计数器探测的最低电压. 加在电极上的电压继续增加，在 V_s ~ V_p 狭窄范围，计数率增加得非常之快，V_s 阈值的位置与 V_sV_p 部分曲线形状取决于放大器的特性. 随着所加的电压继续增加，在 V_p ~ V_f 区域出现坪曲线，计数率增加非常缓慢，且脉冲高度是恒定的，与入射光子能量无关. 对于常用的盖革-米勒计数器的坪范围可达 200 ~ 300V，它的工作电压是选择在靠近坪的中心，如图 3.20 的 V_0，通常的盖革-米勒计数器为 1400V.

图 3.21 是盖革-米勒计数器结构示意图，为了达到高的量子计数效率，计数器的尺寸和所充气体以及所记录的波长要配合恰当，使得进入计数器的每一个 X 射线光子都能接近于一个计数. 要求盖革-米勒计数器内所充气体能够充分吸收入射 X 射线. 图 3.22 示出长度为 10cm Ar 和 Kr 在一个标准大气压下对 X 射线的吸收性质. 从图 3.22 可见，1 个标准大气压 10cm 的 Ar，对于 Cu，Ni，Co，Fe，Cr 的 $K\alpha$ 辐射，其吸收率可达 85% ~ 100%，但对于 Ag$K\alpha$ 和 Mo$K\alpha$ 辐射则吸收得很少. 因

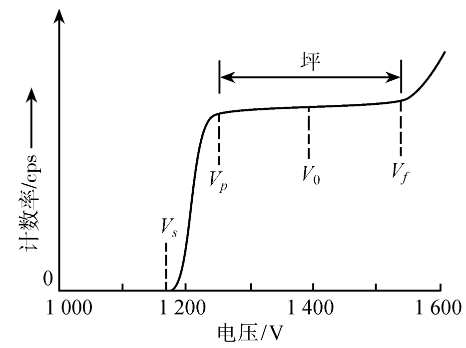


图 3.20　盖革-米勒计数器的典型响应曲线

此记录 Ag$K\alpha$ 或 Mo$K\alpha$ 辐射,则必须充氪气. 盖革-米勒计数器的总量子计数效率不仅仅取决于计数器的几何形状、充气种类和气压,同时与窗口的材料以及计数器体积内的任何不灵敏区的扩展范围有关.

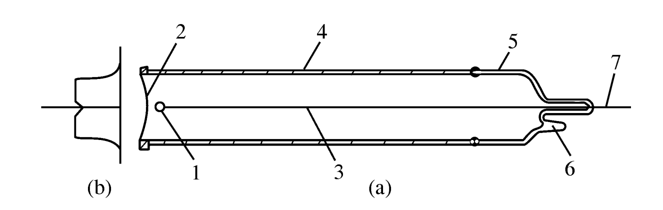


图 3.21　盖革-米勒计数器结构示意图(a)及横跨窗口方向的灵敏度(b)

1. 玻璃珠;2. Be 或云母窗口;3. 阳极(直径 1mm 钨丝);4. 阴极(直径 2cm 金属外壳,接地);5. 玻璃管;6. 充气封口;7. 阳极引线

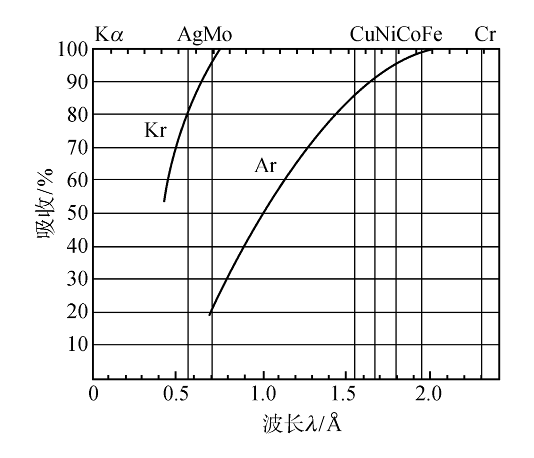


图 3.22　1 个标准大气压 10cm 长度的氪和氩对 X 射线的吸收

3. 正比计数器　正比计数器的工作电压在图 3.19 的 $V_1 \sim V_2$ 区域. 在这个区

域里,由于气体有放大作用,计数器的脉冲峰值随电压的增加而增加,原电子－离子对的数目可增加 $1\sim10^5$ 倍. 同时气体的放大因子 A 与初始形成的电子－离子对数目 n 无关,最终的脉冲峰值与 n 成正比,即正比于入射光子的能量,因而称为正比区. 在此电压区域工作的气体电离计数器称为正比计数器. 电压在 $V_2\sim V_3$ 范围为极限比例区,气体放大因子 A 不再是常数.

正比计数器的响应快,两个连续脉冲的分辨时间为 10^{-6}s 量级,性能稳定,能量分辨率高,并可与脉冲高度分析器联用,背底低. 从 20 世纪 50 年代开始,它在衍射仪中替代了盖革－米勒计数器,得到了广泛应用. 但其主要的缺点是对温度比较敏感,对电压的稳定性要求高,气体放大因子不够高,需要高放大倍数的放大器,计数率不够理想,存在漏计数的现象,同时当入射 X 射线光子的能量大于正比计数器所充气体组分的临界吸收边的能量时,将会产生荧光 X 射线光子. 例如 Kr 的 K 系吸收限是 0.865Å,Mo$K\alpha$ 射线的波长为 0.711Å,当用充氪的正比计数器测量 Mo$K\alpha$ 辐射强度时,由于 Kr$K\alpha$ 荧光辐射所产生的逸出峰值强度大于原生 Mo$K\alpha$ 的峰值强度,因而不能用充氪的计数器来测量 Mo$K\alpha$ 射线的强度. 关于衍射仪中计数器的逸出峰问题,朗格(Lang)[20]和帕里什(Parrish)[21]曾作过讨论.

正比计数器与盖革-米勒计数器不同,它把入射窗口开在计数器的一侧,如图 3.23(a)和图 3.24 所示. 为了确保入射的 X 射线光子被完全吸收,在计数管内通常充重气体,例如氙,以缩短入射线被完全吸收的程长. 正比计数器中心平面和恒定半径处的场强分布见图 3.23(b)和(c). 侧窗结构能确保入射 X 射线光子在电场高度均匀的体积内被吸收. 在入射线被吸收体积内,电场的均匀分布使得入射线光子能量与形成的脉冲峰值之间存在良好的正比性,以保证测试结果的准确性.

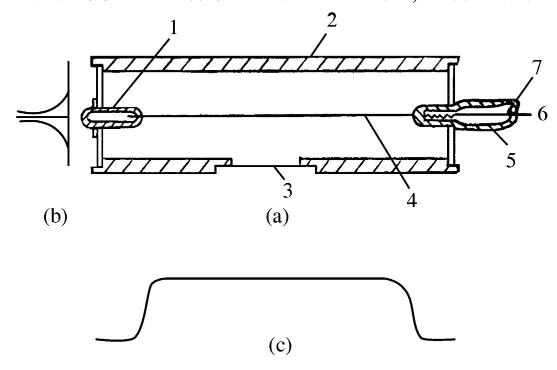


图 3.23　封闭式正比计数器结构示意图(a),计数器中心平面场强分布(b)和恒定半径处的场强分布(c)

1. 陶瓷绝缘件;2. 阴极(金属外壳接地);3. Be 或云母窗口;4. 阳极(钨丝);5. 玻璃-金属封接;6. 阳极引线;7. 充气封口

图 3.23(a)和图 3.24 分别为封闭式正比计数器和流气式正比计数器结构示

意图. 流气式正比计数器主要用于探测长波长的 X 射线辐射,这种计数器在工作过程中不断地通入工作气体,见图 3.24 示出的气体入口 8 和气体出口 9. 以使得探测器能够稳定使用.

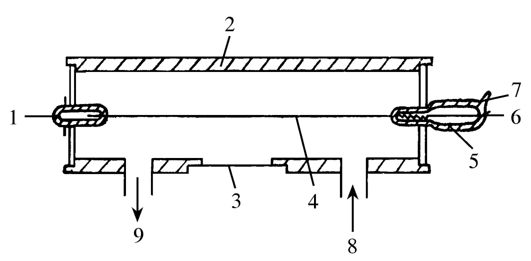


图 3.24　流气式正比计数器结构示意图

1. 陶瓷绝缘件;2. 阴极(金属外壳接地);3. 聚酯薄膜窗口;
4. 阳极(钨丝);5. 玻璃-金属封接;6. 阳极引线;7. 充气封口;
8. 流动气体进口;9. 气体出口

20 世纪 70 年代出现的位敏正比计数器是正比计数器的发展和突破. 它分为单丝和多丝两种. 图 3.25 是单丝位敏正比计数器的工作原理示意图. 阳极丝是导电性比较差的金属丝,在不同金属丝位置所形成的脉冲到达阳极丝两个末端的时间不同,因此可以根据探测器在不同时间所记录强度,确定不同位置的衍射强度.

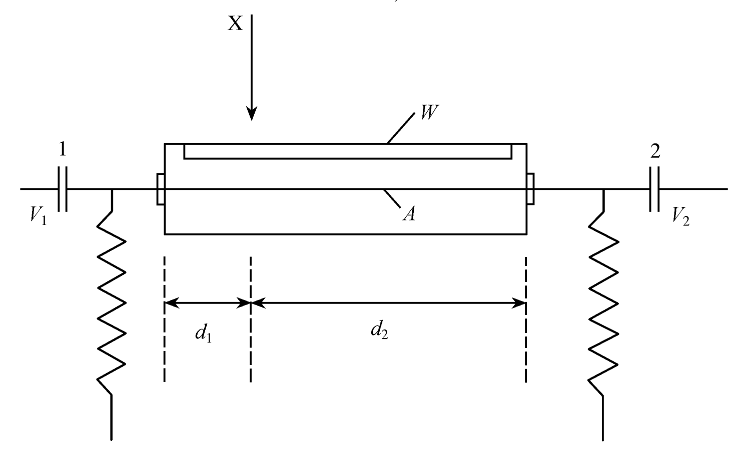


图 3.25　单丝位敏正比探测器的工作原理示意图

X 为入射 X 射线;W 为对 X 射线低吸收的窗口;A 为导电性差的阳极丝;
V_1,V_2 为分别为 1,2 电容器的电势;d_1, d_2 为 X 射线入射位置分别到
探测器末端的距离

位敏正比计数器对 X 射线光子的入射位置灵敏,它能同时将不同方向入射的 X 射线光子转变为电脉冲信号,并确定其位置. 因此可以应用这种计数器同时记

录全部衍射图谱,而计数器不需要扫描,可大大缩短衍射数据的收集时间. 再者由于同时记录全部衍射数据,也不需要高稳定性的 X 射线入射源,且所收集的强度数据的准确度与扫描方式近似. 从 20 世纪 70 年后期开始得到广泛应用[22,23]. Izumi[24]研制了弯曲单丝位敏正比计数器,其阳极丝弯成半径为 95mm 的半圆,可同时记录 2θ 为 0° ~160°范围内的全部衍射图谱,位置分辨率在 0.2mm 以内,几分钟就可收集一张粉末衍射图谱.

科克(Cork)等人[25]研制了多丝位敏正比计数器,它是一种二维平面探测器,其金属丝分布的示意图如图 3.26 所示. 它是由二根金属丝 *AB* 和 *CD* 分别按经纬方向折叠等间距平行排列,当 X 射线的光子入射到金属丝上时,从金属丝四个端点传出的信号的时差,可以定出光子在二维平面上的位置,位置的分辨率可达 1mm ×1mm,在二维平面内共有 6000 个检测位置. 如要提高位敏正比计数器的角分辨率,可增加样品到探测器的距离. 但它将相应减小所记录的衍射角范围.

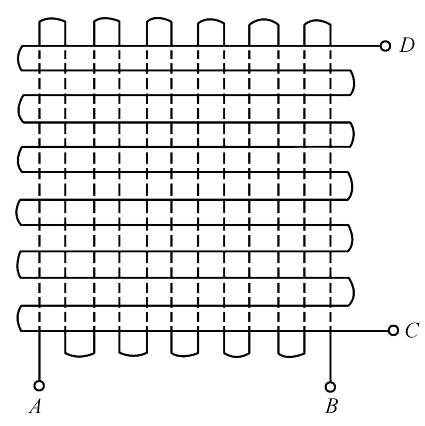


图 3.26　二维位敏正比计数器结构示意图

3.5.2　闪烁计数器

闪烁计数器时间分辨率高,易于进行脉冲高度分析甄别,且在很宽的波长范围内具有均匀的灵敏度,是当前被广泛应用的 X 射线衍射仪的探测器. 它主要由闪烁晶体,光电倍增管和其他辅助部件组成. 闪烁晶体的作用是将入射的 X 射线光子转换成可被光电倍增管阴极接受的荧光. 表 3.9 列举了供探测 X 射线用的 4 种闪烁晶体的特性[26]. 光电倍增管则是用来将可见光转换成电脉冲信号.

图 3.27 示出的是闪烁计数器结构示意图. 最常用的晶体是被 0.5% ~1% 铊激活的碘化钠单晶,用其圆柱体薄片作为闪烁体. 由于 NaI(Tl)单晶体容易潮解,必须装在密封盒内,窗口由薄 Be 片密封,使密封盒不透光也不透气,并对入射 X 射线吸收很少. 在 Be 片和 NaI(Tl)单晶之间加一 Al 箔,使闪烁晶体发射出来的光

表 3.9　X 射线用的闪烁晶体的性能

晶体	荧光效率	最大值的荧光波长/nm	备注
NaI(Ti)	0.08	420	单晶体,很易潮解
CsI(Ti)	0.04	420～570	单晶体,不潮解
CaI_2(Eu)	0.16	470	单晶体,很易潮解
ZnS(Ag)	0.28	450	只有粉末[1)]

1)收集光的总量一般比单晶体闪烁体要小.

反射回光电倍增管的光敏阴极上. 密封盒的背部是对闪烁晶体荧光[例如NaI(Tl)发射420nm 波长的荧光]完全透明的玻璃板,见图 3.27 中的 4. 玻璃板与光电倍增管顶部玻璃相耦合用透光性能与玻璃相似的油脂,如图 3.27 中的 6. 光电倍增管由光敏阴极、倍增电极(打拿极)和阳极输出所组成. 光敏阴极接收闪烁体所发射的荧光并转换为光电子,因此光敏阴极 K 的材料必须能充分吸收闪烁体的荧光,并能转换成足够多的光电子的材料. 对于 NaI(Tl)闪烁晶体,通常用锑铯光敏阴极. 打拿极起光电子的倍增作用. 整个闪烁计数器应安装在一个不透光的金属圆筒内,金属圆筒可起屏蔽磁场的作用. 图 3.27 中示出的电阻 R_1 应相对另外一串电阻 R 进行选择,以使其能提供所需要的 $K-D_1$ 电压. 只有当输出电压比较大时,才需要装退耦电容 C.

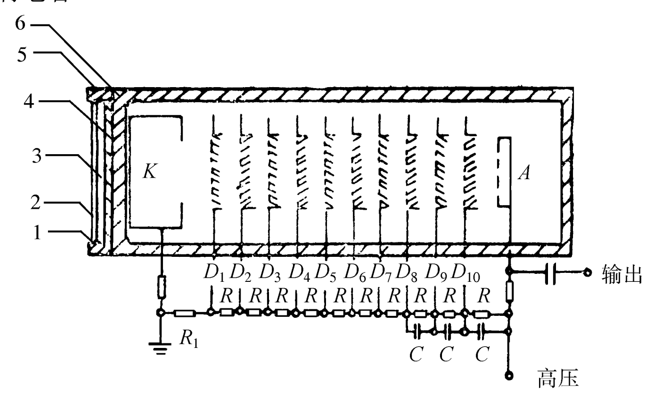


图 3.27　闪烁计数器结构示意图

K 为阴极;A 为阳极;$D_1\sim D_{10}$ 为倍增电极;

1. 密封口;2. Be 窗口;3. 闪烁晶体;4. 玻璃板;5. 金属环;6. 油脂

当一个 X 射线光子射入到 NaI(Tl)闪烁晶体,它发出平均为 420nm 波长的蓝紫色光射到光敏阴极,所产生的光子数为 N. 从阴极放出的光电子被加速后打到光电倍增管的第一倍增极,其倍增因子 σ 约为 2～4. 随后这些光电子再被加速后

打到第二倍增极……,重复进行吸收,再次发射和倍增过程,直到最后收集在光电倍增管的阳极 A 上为止. 通常光电倍增管的倍增极数目 n 为 10 个或 11 个. 一个 X 射线光子在阳极上产生的电脉冲的大小 P 为

$$P = kN\sigma^n \tag{3.14}$$

式中 k 为集光因子,约为 0.9 左右,以 Cu$K\alpha$ 辐射为例,可使 NaI(Tl) 晶体产生约 160 个可见光子,其总放大倍数为 $10^6 \sim 10^8$. 从光敏阴极发射出的电子数目正比于入射到光敏阴极上的光子数目,光子数目正比于入射到闪烁晶体上 X 射线的能量,所以电脉冲的大小正比于入射 X 射线光子的能量,因此闪烁计数器也是一种正比探测器. 原则上它可与脉冲高度分析器联用,对 X 射线进行检测. 但它的分辨率较低,对于 Cu$K\alpha$ 辐射,为入射光子能量的 45% ,实际上 Cu$K\alpha$ 和 $K\beta$ 辐射仍不能用脉冲高度分析器检测, 加以区别. 同时它们分辨率随波长增加而下降. 闪烁计数器的分辨时间短,可达 10^{-7}s. 闪烁计数器与正比计数器相比,它的能量分辨率低,同时噪声也较大.

3.5.3　半导体探测器

半导体探测器是一种用半导体材料制成的,将 X 射线的能量转换成电信号的射线探测器. 它实质上是在一块半导体材料上设置一个阴极(高掺杂的 p 层)和一个阳极(高掺杂的 n 层)构成较大体积的晶体二极管. 半导体探测器初期主要用于核谱学和 X 射线荧光分析. 20 世纪 60 年代后期才开始用于 X 射线粉末衍射学中[27]. X 射线射入到被冷却至 77K(液氮温度)的半导体探测器内,将产生电子-空穴对. 电子-空穴对的数目与所吸收的 X 射线光子能量成正比,并被探测器两电极间电场分开,同时被阴极和阳极收集,产生与电子 – 空穴对的数目成正比的脉冲信号,因此脉冲的幅值正比于入射 X 射线光子的能量. 由于脉冲幅值与光子能量成正比,所以半导体探测器可通过脉冲高度分析来区分范围相当宽的 X 射线能量. 在半导体探测器(例如掺锂的硅和锗)中产生一个电子 – 空穴对所需要的能量约为 3 ~4eV,因此半导体探测器比闪烁计数器和正比计数器的能量分辨率好得多,具有广泛的应用前景.

1. Si(Li)半导体探测器　典型 X 射线 Si(Li)探测器是 p 型单晶 Si,掺 Li 提高其电阻率,Si 单晶的厚度约为几个毫米(例如 3 ~5mm),直径为厘米量级(例如 10 ~20mm). Si 单晶的背面(入射 X 射线的后面)为高浓度的 Li,对着 X 射线入射方向构成了 p 型绝缘体 – n 型二极管. 200Å Au 膜作为电极, 使用偏压为 300 ~1000V. 对于 Si(Li)探测器产生一对电子 – 空穴对约需 3.8eV,电子在偏压作用下加速运动,应用场效应晶体管(FET)前级放大器产生相应信号,通过主放大器到计数线路. Si(Li)探测器和场效应晶体管都必须保持在低温(例如液氮温度)条件下,以减少噪音和 Li^+ 离子的移动.

Si(Li)探测器与没有放大的气体探测器相比,Si(Li)探测器所产生的初始电子明显多于气体探测器,其能量分辨比较好,但最终的电子数目比较少、信号比较弱. Si(Li)探测器的主要优点在于高量子计数效率和大的收集角,可以选择所需要的波长范围,无需单色器可消除 $K\beta$ 辐射和试样的荧光辐射[28]. Si(Li)探测器的主要缺点是它的死时间比较大,相对低的记数率和对短波长的 X 射线质量吸收系数低,只适用于较长波长的 X 射线的检测,且 Si(Li)探测器必须在低温条件下工作,因而限制了 Si(Li)探测器在 X 射线衍射方法中的应用.

2. 半导体锗探测器　由于 Si(Li)探测器在检测波长比较短的 X 射线时,量子计数效率的显著丢失,用 Ge(Li)探测器替代 Si(Li)探测器用于短波长 X 射线光子的记录. 早期的 Ge(Li)探测器主要有两个缺点:第一,由于 Li 在 Ge 中的迁移率很高,一旦 Ge(Li)温度升至室温,Ge(Li)探测器将被损坏;第二,Ge(Li)探测器的逃逸峰比较显著,引起测量光谱的复杂化,并显著降低了全能探测效率. 20 世纪 70 年代后期用高纯锗(本征锗)替代 Ge(Li)探测器后,克服了 Ge(Li)探测器的缺点,并保持了在短波长 X 射线范围比较高的量子计数效率.

3. 室温半导体探测器　Si(Li)和 Ge(Li)等探测器必须在低温下使用,这给实验工作和测角仪的机械设计带来不便,因此对室温固体探测器进行了大量探索研究.

CdTe 探测器可在室温条件下使用,但它只能用于检测较短波长的辐射. 目前 CdTe 探测器使用的主要问题是漏电流高,即高的背底噪音. 对于 Cu$K\alpha$ 辐射,很难获得满意的信号/噪音比.

HgI_2 是很理想的一种室温下使用的固体探测器,在室温 HgI_2 探测器的能量分辨率与低温下的 Si(Li)探测器相当. 目前主要的问题是难以制备出高质量的 HgI_2 单晶体,目前仅在 X 射线荧光分析方面获得实际应用[29].

4. 半导体探测器应用　Si(Li)探测器除了用于固定入射波长 λ,探测不同衍射角 θ(即晶面间距 d 值)的衍射强度的 X 射线衍射仪,以及固定 d 值(单晶体的某一晶面),探测不同衍射角 θ(即不同的入射波长)的衍射强度的 X 射线荧光分析仪外,由于半导体探测器的能量分辨远高于闪烁计数器和气体计数器,Si(Li)探测器能够区分相差 130～160eV 的两个脉冲,它还可以做能量色散探测器:固定 X 射线入射角和反射角 θ,利用连续 X 射线辐射为入射线,记录试样衍射图谱.

半导体能量色散探测器的 X 射线粉末衍射的装置示意图如图 3.28 所示. 它收集试样的粉末衍射图谱,无需使用粉末衍射测角仪. 由一束连续 X 射线(通常用 W 靶或 Ag 靶)以适当入射角 θ 入射到平面试样上,试样除了产生衍射图谱外,同时也激发出试样组成元素的 X 射线荧光谱线,被半导体探测器所接收,经适当放大后,送入多道分析器,所用多道分析器的道数取决于被扫描的能量范围和分辨率. 所得结果可用电视屏幕显示,也可用 X-Y 记录仪绘出,或用磁带/磁盘记录,以

便用电子计算机进行数据处理.

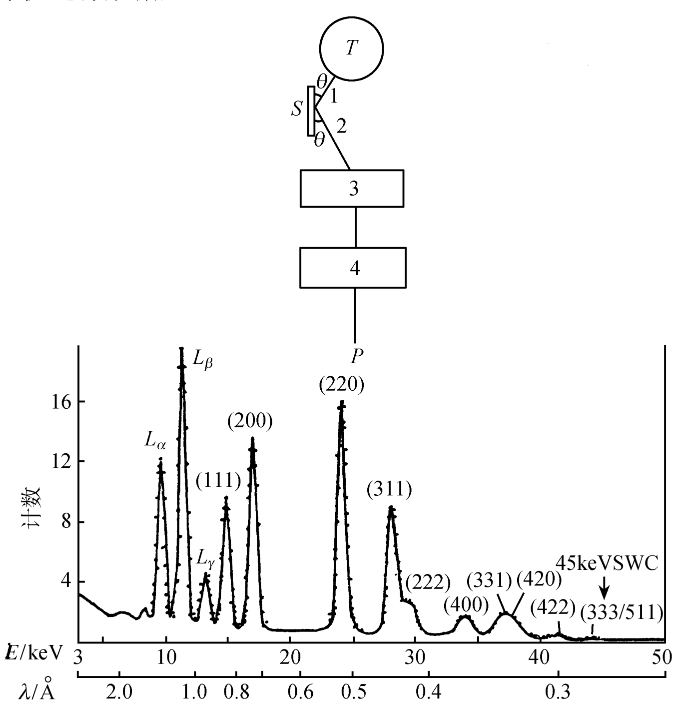


图 3.28　能量色散 X 射线粉末衍射装置示意图

T 为高强度连续 X 射线源;S 为试样;

1. 入射连续辐射;2. 试样荧光和衍射线;3. 半导体探测器和放大器;

4. 多道分析器;

P. 试样(Pt)衍射图谱和 L 系荧光谱线

为了从能量色散的衍射图谱推导晶面间距 d 值,布拉格方程必须用 X 射线光子能量 E 的形式来表示

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{12.398}{\lambda} \tag{3.15}$$

式中 h 为普朗克(Planck)常数,c 为光速,ν 与 λ 分别为 X 射线光子的频率和波长,E 与 λ 分别用 keV 和 Å 为单位来表示. 又因为 $2d\sin\theta = \lambda$,所以

$$E = \frac{12.398}{2d\sin\theta} = \frac{6.199}{d\sin\theta}$$

即

$$d = \frac{6.199}{E\sin\theta} \tag{3.16}$$

图 3.28 示出的衍射图谱是用 45keV 的连续 X 射线源，入射角 $\theta = 10.72°$，$\sin\theta = 0.1860$，Pt 试样所得的结果，图谱中除了 Pt 的衍射线之外，还出现有 Pt 的 L 系荧光谱线 L_α，L_β 和 L_γ. SWC 箭头所指是 45keV X 射线束的短波截止限. 如果试样的荧光谱线与衍射线重叠的话，可选择适当的入射角 θ 加以避免. 从式(3.16)可知，改变入射角 θ，衍射花样将发生位移，而荧光谱线的位置依然不变.

能量色散粉末衍射法目前在应用方面受到限制的主要原因有两个. 第一，响应函数 $I_R(E)$ 对于不同能量(波长)是不相同的，即

$$I_R(E) = I_{\text{cont}}(E) \cdot P_\alpha(E) \tag{3.17}$$

式中 $I_{\text{cont}}(E)$ 是能量为 E 的连续 X 射线辐射强度，$P_\alpha(E)$ 是探测器对能量为 E 的光子发生光电峰吸收的概率. 因而靠近响应曲线最大值附近的衍射线强度就要比靠近响应曲线尾部的衍射线强度高得多. 第二是能量色散探测器记录衍射强度的线性范围很窄. 其线性范围目前只能扩展到 10^3 次/s 量级. 因此能量色散衍射法对测量晶面间距比测量衍射强度更为适合.

3.5.4　探测器的选择

表征 X 射线探测器性能的主要是：量子计数效率、计数的线性范围、能量的正比性和分辨率.

1. 量子计数效率　量子计数效率 η 为探测器真正探测到的脉冲数与入射光子数之比，用百分数表示. 几种常用的探测器的量子计数效率与所探测波长的关系[30]见图 3.29.

量子计数效率与盖革-米勒计数器或正比计数器所充的气体、闪烁计数器的闪烁晶体对 X 射线的吸收，以及窗口材料的透过率等因素有关. 从图 3.29 可见，NaI(Tl)闪烁计数器在一个很宽的波长范围，其中包括充重气体氙的正比计数器所不能很好探测的 Ag$K\alpha$ 和 Mo$K\alpha$ 辐射的短波段在内，其量子计数效率可达 90% 以上，同时它的量子计数效率随波长的变化较小. 而正比计数器或盖革-米勒计数器不但量子计数效率低，且随波长变化较大.

2. 计数的线性范围　入射 X 射线光子转变为电压脉冲的过程是非常快的，约为几个微秒的量级. 但是，假如入射光子的通量非常大，则有可能当第二个光子入射时，前面第一个光子尚未转变，造成了量子计数的漏记，探测器收集光子转变为脉冲所需要的时间称为探测器的死时间(τ). 真实的计数率 R_t 与测量的计数率 R_m 的关系为

$$R_t = R_m / (1 - R_m \tau) \tag{3.18}$$

死时间与探测器换能器的种类(气体、闪烁体、半导体)、脉冲整形、脉冲积累、脉冲漂移、复合以及计数管的类型等有关.

探测器的计数线性范围，一般而言闪烁探测器优于气体正比探测器，气体正比

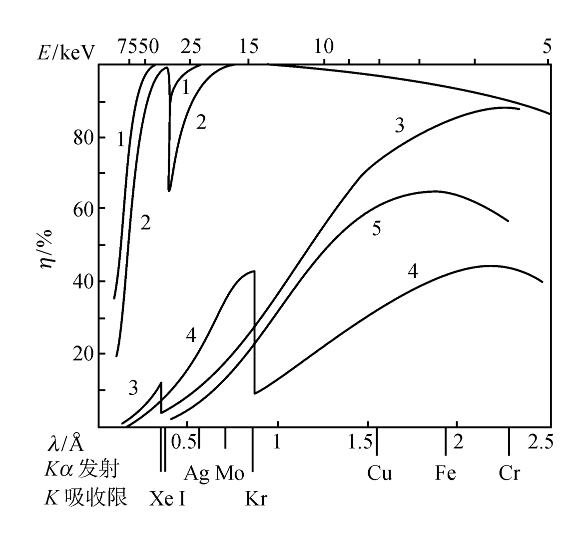


图 3. 29　几种计数器的量子计数效率 η 与波长 λ 的关系

1. 0. 5mm NaI(Tl)闪烁计数器,Be 窗口;2. 1mm NaI(Tl)闪烁计数器,Be 窗口;
3. 充 Xe 正比计数器,Be 窗口;　4. 充 Kr 正比计数器,云母 + Be 窗口;
5. 充 Ar 盖革-米勒计数器,云母 + Be 窗口

探测器优于半导体探测器.

3. 能量正比性　探测器输出脉冲的大小取决于换能器产生的电流,换能器产生的电流与导致形成脉冲的电离作用的数目有关. 由于电离作用的数目正比于入射 X 射线光子的能量. 因此,输出的脉冲电势正比于入射 X 射线的能量,即探测器的能量正比性. 实际输出脉冲的大小还与探测器电路中任一放大器的增益有关. 然而,实际上输出脉冲电势只有在一定的入射能量范围内,才与入射能量成正比. 对于不同的探测器正比性的能量范围是不同的,例如入射到闪烁探测器的通量即使很高,但它仍可保持能量的正比性. 半导体探测器在中等入射通量的情况下,由于脉冲的积累而偏离正比性.

4. 分辨率　探测器的分辨率是表征区分两个 X 射线光子能量的能力,它是用探测器脉冲分布曲线最大值一半的全宽 W 和入射辐射平均能量 $\bar{V}$ 的比例 $W/\bar{V}$ 来衡量.

单色 X 射线入射到正比计数器或闪烁计数器,在计数器吸收 X 射线光子和倍增过程中存在起伏现象,其脉冲高度之间彼此是不相等的,围绕其平均值呈高斯型分布,图 3. 30 示出的是 NaI(Tl)闪烁计数器、正比计数器和半导体 Si(Li)探测器对 MnK 系特征谱线响应的比较. 从图3. 30 可见,NaI(Tl)闪烁计数器,正比计数器和 Si(Li)探测器的 W 值分别为 3. 07keV,1. 00keV 和 0. 16keV,Mn$K\alpha$ 特征辐射平均能量 $\bar{V}$ = 5. 90keV,因此这 3 种探测器的 $W/\bar{V}$ 分别为 52% ,17% 和 2. 7% . 在这 3

种探测器中,NaI(Tl)闪烁计数器的能量分辨率比较低,Si(Li)半导体探测器能量分辨率高,它可以把 Mn 的 $K\alpha$ 与 $K\beta$ 辐射区分开. W 与入射 X 射线的光子能量的平方根成正比,$\bar{V}$ 直接与光子能量成正比,因此 $W/\bar{V}$ 与入射 X 射线的能量的平方根成反比,即能量分辨率将随着靶的原子序数增加而升高.

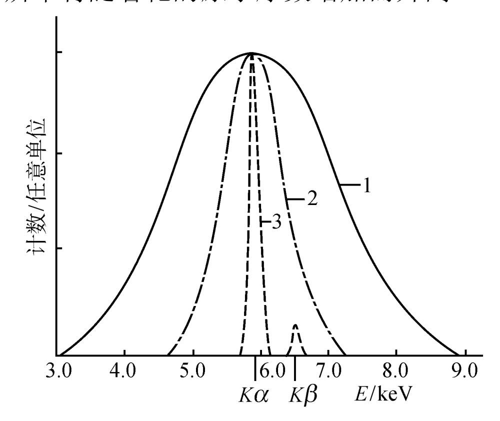


图 3.30　3 种 X 射线探测器对 MnK 系谱线响应的比较

1. NaI(Tl)闪烁计数器(——),W=3.07keV;

2. 正比计数器(-— -— -),W=1.00keV;

3. 半导体 Si(Li)探测器(- - - -),W=0.16keV

5. 探测器的性能比较和选用　粉末衍射仪常用的探测器有闪烁计数器、气体正比计数器和 Si(Li)半导体探测器 3 种. 表 3.10 所列出的是综述这 3 种探测器对于 Mo$K\alpha$,Cu$K\alpha$ 和 Cr$K\alpha$ 3 种常用的特征辐射的主要性能.

表 3.10　探测器的主要性能

性　　能	NaI(Tl)闪烁计数器			充 Xe 气正比计数器			Si(Li)探测器		
	Cr$K\alpha$ (2.291Å)	Cu$K\alpha$ (1.542Å)	Mo$K\alpha$ (0.710Å)	Cr$K\alpha$ (2.291Å)	Cu$K\alpha$ (1.542Å)	Mo$K\alpha$ (0.710Å)	Cr$K\alpha$ (2.291Å)	Cu$K\alpha$ (1.542Å)	Mo$K\alpha$ (0.710Å)
量子效率/%	90	98	100	90	72	20	90	95	80
线性度 40000cps 漏记率	小于 1%			5%			50%		
正比性	很稳定			高通量　脉冲漂移			中通量　脉冲积累		
分辨率/%	55	45	31	17	14	10	3	2	1
常用波长范围/Å	0.2~2.0			1.5~50			0.5~8.0		

从表 3.10 可见,对于 Cr$K\alpha$ 辐射. 气体正比计数器、闪烁计数器和 Si(Li)探测器的量子效率和分辨率都比较好,但对于高计数率,Si(Li)探测器漏记比较严重,

闪烁计数器噪声大. 因此,充 90% Xe + 10% Br 的正比计数器是记录 Cr$K\alpha$ 首选的探测器. 对于短和中波长辐射,则是闪烁计数器比较适用,它可记录高通量,并具有高量子效率和良好的正比性.

X 射线探测器的选择除了考虑探测器的量子计数效率、分辨率和线性范围等因素外,还应考虑探测器的背底计数率. NaI(Tl) 闪烁计数器的背底计数率相当高,这是由于欧姆漏泄、电子的热离子发散和场发射以及气体电离所引起的,为获得比较好的信号/噪声比,闪烁计数器的工作电压要比较低,对于短波长的辐射比较适用. 而对于记录长波长的 X 射线辐射,虽然正比计数器的量子计数效率较低,但仍然用正比计数器作为辐射的探测器为好. 半导体探测器适用于记录衍射线的位置,由于计数线性范围小,它目前不适用于高强度辐射的记录.

§3.6　晶体聚焦单色器和衍射装置

3.6.1　严格单色 X 射线的获得

X 射线管所产生的辐射,除强度大的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 主辐射外,还伴生着大量的连续光谱的辐射. 这种连续光谱辐射是造成衍射仪本底噪音,降低信号/噪音比和照片背底模糊的主要原因. 这种连续光谱可能把强度较低的衍射现象掩盖起来. 应用某种材料作为滤波片,可基本消除 $K\beta$ 的辐射影响,但连续光谱辐射无法消除. 对于特殊研究工作,如非晶材料径向分布函数的测定,小角度散射研究等需要严格单色辐射. 为获得严格的单色 X 射线辐射,必须用晶体单色器.

当一束 X 射线入射到单晶体与某一组晶面构成 θ 角时,根据布拉格衍射条件:$2d\sin\theta = n\lambda$,被这一晶面组反射的只有 $\lambda, \lambda/2, \lambda/3, \lambda/4, \cdots$波长. 如果 λ 恰好等于入射光中占主要地位的 $K\alpha$ 辐射,则谐波辐射 $\lambda/2, \lambda/3, \lambda/4, \cdots$只是含在连续背景中的辐射,所以比主辐射要弱得多,该单晶体起到了单色器的作用. 对辐射单色性要求更高的实验,则还必须消除谐波辐射的影响. 这种谐波可用下列办法消除:

(1) 当用(hkl)作为单色器的衍射晶面时,选择($2h,2k,2l$)晶面系统消光或结构振幅很小的晶体作为单色器,以消除 $\lambda/2$ 的谐波辐射. 例如,利用 Si,Ge 等具有金刚石结构的晶体的(111)晶面作为单色器衍射晶面,则(222)晶面系统消光. 其谐波辐射只有 $\lambda/3, \lambda/4, \cdots$,其辐射很微弱,也不难用其他方法加以消除.

(2) 把加到 X 射线管上的电压降低到不产生谐波辐射波长,所加的最高电压根据式(3.2)确定. 但在消除 $\lambda/2$ 波长的辐射的同时,主辐射强度明显降低. 如果选择合适的单色器,仅需要消除更高级的谐波,如 1/3 波长或更短,则所加在 X 射线管上的电压,其主辐射强度不至于降低太多.

(3) 在衍射仪上,当利用闪烁计数管或正比计数管时,调节脉冲高度分析器,

则谐波辐射可不被探测器记录.

作为单色器常用的晶体及其晶面见表 3.11. 利用嵌镶结构的单晶体,虽然增加了反射线宽,但可以提高单色器输出的积分强度. 如果需要非常纯的波长,则必须用高完整的晶体.

表 3.11　常用单色器晶体及其晶面和性能

晶体	衍射晶面	面间距/Å	衍射性能		晶体性能	
			峰强	峰宽	稳定性	机械性
石膏	(020)	7.60	中~强	小	差	软、有弹性
热解定向石墨	(0002)	3.455	强	大	好	软
石英	$(10\bar{1}1)$	3.343	弱~中	小	好	可弹性弯曲
锗	(111)	3.266	强	小	好	较硬
萤石	(111)	3.147	中~强	小	好	较硬
硅	(111)	3.135	强	小	好	较硬
方解石	(200)	3.029	中	小	好	较软
氯化钠	(200)	2.814	中~强	大	略易潮解	在过饱和温水中可范性弯曲
铝	(111)	2.338	强	中~大	好	较软、生长成形
氟化锂	(200)	2.009	强	小~中	好	较硬 高温下可弯曲
萤石	(220)	1.927	强	小	好	较硬

3.6.2　弯晶聚焦单色器类型

Fankuchen 平面会聚单色器和多层膜反射镜单色器已在 3.4.2 节作了叙述,入射线经单色器单色化为平行光.

为了充分利用靶辐射中角分散的射线,增强单色辐射强度,用弯曲晶体把反射平面变为圆弧形,使 X 射线聚焦. 本节主要讨论约翰(Johann),约翰逊(Johansson)和德沃尔夫(de Wolff)对数螺线聚焦等 3 种弯曲晶体聚焦法.

1. 约翰聚焦法[31,32]　长方形薄片晶体,反射晶面平行于晶体的表面,经弹性弯曲后,其曲率半径为 $2R$,如图 3.31 所示. 当来自光源焦斑 F(F 在聚焦圆周上),波长为 λ 的入射 X 射线射到晶体表面上任意点 A,B,C 时,入射线与晶面法线 AN, BN,CN 成 ϕ 角,$\phi=\pi/2-\theta$,同时晶面法线聚焦于 N 点,$AN=BN=CN=2R$(R 为聚焦圆半径). 如果入射角符合布拉格衍射条件,则与晶面法线呈 ϕ 角方向的反射线将会聚在聚焦圆周 F'点附近,由于 $A,B,C,\cdots$点并不都在聚焦圆周上,故反射光线并不是严格地会聚在一点上. 而是在和薄板相切,半径为 R 的圆上(其点阵平面曲率半径为 $2R$)形成一个很狭窄的带. 这种单色器是有色散的. 如果要求反射线有合适的宽度,就必须用相当狭的光束.

2. 约翰逊聚焦法[33]　为了克服约翰法单色器存在的色散现象,约翰逊设计

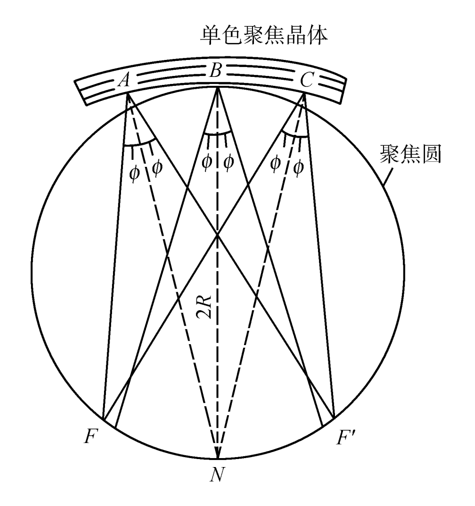


图 3. 31　约翰聚焦法反射几何

了一种没有色散的单色器,它可以把宽阔的入射光束聚焦成一条很强的细线.

约翰逊单色器的反射几何原理见图 3. 32. 从图 3. 32 可以看到,单色器平面的曲率各处都是一样的,如果光线都来自聚焦圆上一点 F,经晶体平面反射后,其反射光线将会聚焦在聚焦圆的 F' 点上.

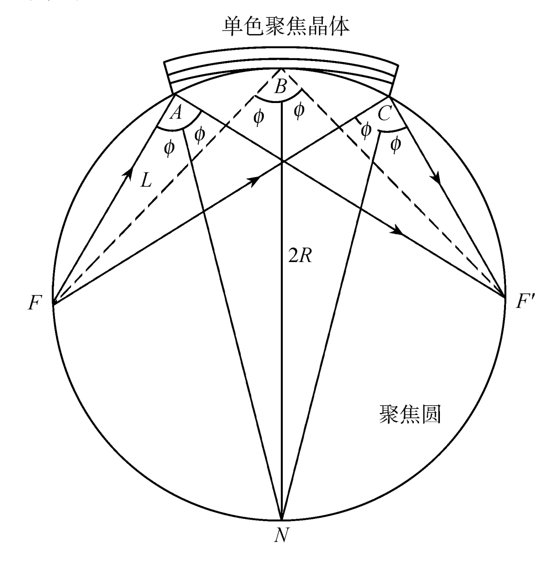


图 3. 32　约翰逊聚焦法反射几何

可用两种方法制备约翰逊单色器,一种方法是先将晶体弯曲使其表面的曲率半径为 $2R$,再将受入射线束照射的一部分 AC 切制成表面曲率半径为 R,R 等于聚焦圆半径. 这样反射光束将完全聚焦于 F' 点,但实际上将弹性弯曲后的晶体进行

加工切制是不方便的，因此应采取另一种方法，即先将一块晶体割成薄片，薄片的表面和一组反射本领大的点阵平面平行，而后把薄片表面磨成半径为 $2R$ 的柱面，如图 3.33(a)所示，然后贴在半径为 R 的柱面上，将其弹性弯曲，使其表面曲率半径为 R，于是点阵平面的曲率半径为 $2R$，见图 3.33(b)．因此，X 射线源 F 是聚焦圆上的一点，所有从 F 点射出的 X 射线都与晶体的点阵平面呈相同的 θ 角．而和布拉格角相对应的波长为 λ 的光线可以在整个晶体面上反射，反射线严格地集中到 F' 点上．F' 点和 F 点对于薄片中心的法线是对称的．晶面上任一点的点阵平面的法线都通过其曲率中心点 N，同时 N 在聚焦圆上．晶体薄片上任一点的法线与入射线或反射线所构成的角度 ϕ 均相等，并等于 $\pi/2-\theta$．F 和 F' 点离晶体薄片中心的距离分别为 FB 和 BF'，彼此相等，并令其为 L，$L=2R\sin\theta$．若 d 为晶面间距，λ 为辐射波长，则

$$L = R\cdot \lambda/d \tag{3.19}$$

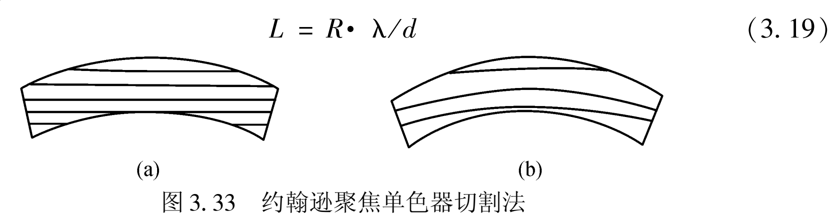


图 3.33　约翰逊聚焦单色器切割法

曲率半径的选择一方面取决于单色器晶体的弹性，另一方面与单色晶体反射晶面间距 d，所反射的波长 λ 以及聚焦点 F' 与晶体的距离 L 有关．若用石英晶体面间距 d 为 3.343Å 的$(10\bar{1}1)$晶面作为反射平面，表 3.12 列出的是在选定所用波长和曲率半径情况下，相应的 F' 到晶体的距离 L.

表 3.12　石英$(10\bar{1}1)$晶面单色器不同波长相应的几何条件

波长/Å	曲率半径/mm			X 射线与晶面交角 θ/(°)	聚焦点到薄片中心的距离 L/mm
	晶体薄片	聚焦圆 R	点阵平面		
Mo$K\alpha$ 0.7107	1200	600	1200	6.10	127.6
Cu$K\alpha$ 1.5418	600	300	600	13.33	138.3
Fe$K\alpha$ 1.9373	600	300	600	16.84	173.9
Cr$K\alpha$ 2.2909	500	250	500	20.04	171.3

如果需要加长晶体和聚焦点 F' 之间的距离，以便用较大的照相机以及附加特殊的附件，如高低温、高压、电磁场等，如果光源与反射线焦点是对称的话，则势必增加光线的总路程，降低 X 射线强度，增加曝光时间．但是如果石英晶片的外表面不与其反射平面$(10\bar{1}1)$平行，而和反射平面成一小角度 δ，可以证明晶片弯曲后仍然可以聚焦，如图 3.34 所示．这样在总光程保持不变的情况下，可以缩短 X 射线源到单色器晶体的距离 L_1，增加单色器到反射线聚焦点的距离 L_2，由简单的几何关系可得

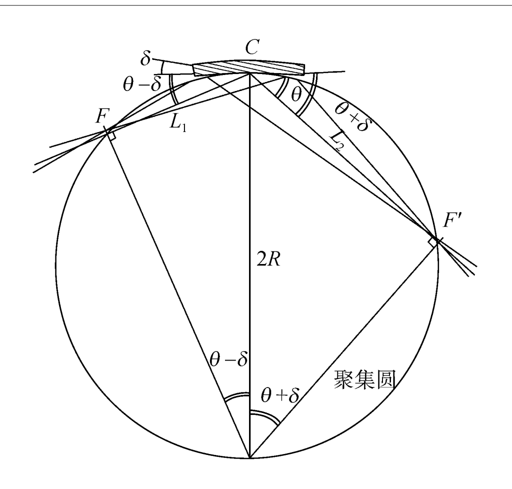


图 3. 34　不对称弯晶单色器的衍射几何

C 为单色聚焦晶体；F 为 X 射线源；F'为衍射线聚焦点

$$L_1 = 2R\sin(\theta - \delta) \tag{3.20}$$

$$L_2 = 2R\sin(\theta + \delta) \tag{3.21}$$

$$R = L_1/2\sin(\theta - \delta) = L_2/2\sin(\theta + \delta) \tag{3.22}$$

$$L_2 = L_1 \cdot \sin(\theta + \delta)/\sin(\theta - \delta) \tag{3.23}$$

对于石英($10\bar{1}1$)晶面单色器，Cu$K\alpha$ 辐射，δ 取 4. 5°，则 $L_2 \cong 2L_1$.

从上述结果可见，不对称约翰逊聚焦法可使单色器到聚焦点的距离约为光源到单色器距离的两倍，这样就有可能在不增加总光程的情况下，使反射线的光程增加，因此可以增加照相机的有效半径. 此外，从不对称约翰单色器也可以获得与不对称约翰逊单色器相似的结果[34].

3. 对数螺线单色器　德沃尔夫[35]为避免磨制具有一定曲率半径单色器的麻烦，利用对数螺线原理设计了一种平面单色器. 当一块具有弹性的石英矩形薄片施加不对称力矩时，能产生弹性弯曲，呈近似对数螺线形，如图 3. 35 所示. 为使单色器到聚焦点的距离 L_2 大于 X 射线源到单色器的距离 L_1，单色器晶体表面与晶体衍射面的切面呈一定的角度 δ，则为不对称对数螺线单色器.

$$L_2 = L_1 \cdot \frac{\sin(\theta + \delta - \omega/2)}{\sin(\theta - \delta - \omega/2)} \tag{3.24}$$

式中 ω 为入射线束的发散角，$\omega = 57.3l/2R$，l 为单色器晶片有效使用长度. 如 $l = 38$mm，让单色器到衍射线聚焦点的距离保持不变，为 220mm，利用石英($10\bar{1}1$)晶面不对称的对数螺线单色器，取 $\delta = 4.5°$或 2. 0°，对于不同的辐射，从靶焦点到单色器的距离 L_1，计算结果见表 3. 13. 从表 3. 13 可见，X 射线源到单色器的距离 L_1 在相同的条件下，不对称的对数螺线单色器，比用不对称的约翰逊法和约翰法

的单色器约短 10mm.

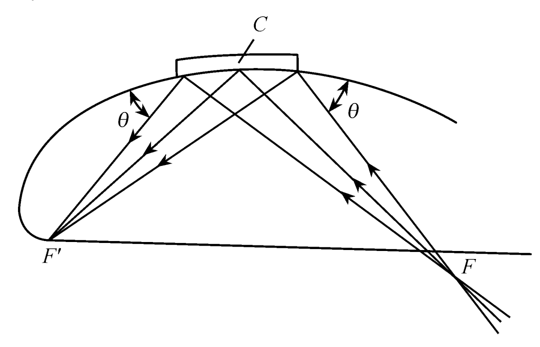


图 3.35 对数螺线单色器聚焦几何

F 为 X 射线源；F'为聚焦点；C 为单色器晶体

表 3.13 L_2 = 220mm 不对称的约翰逊法、约翰法和对数螺线单色器的有关参数

δ/(°)	辐射靶	衍射角 θ/(°)	聚焦圆半径 R/mm	ω/(°)	L_1/mm		
					约翰逊法	约翰法	对数螺线
4.5	Cu$K\alpha$	13.33	359.2	3.03	110.3	110.3	99.8
	Co$K\alpha$	15.53	321.2	3.39	122.9	122.9	113.4
	Fe$K\alpha$	16.84	302.3	3.60	129.2	129.2	120.3
	Cr$K\alpha$	20.04	264.9	4.11	142.0	142.0	134.2
2	Mo$K\alpha$	6.10	780.7	1.40	111.6	111.6	101.3

3.6.3 单色聚焦照相机

用单色聚焦 X 射线作为入射线和粉末衍射照相机联用，组成单色聚焦照相机. 通常把这一类衍射照相机称为吉尼尔(Guinier)照相机.

图 3.36 是单色聚焦吉尼尔照相机的衍射几何. F 为 X 射线源的焦点，入射到单色器 AB 上，从长方形薄片单色器 AB 反射出来的光束是会聚的. 如果 X 射线源 F 为线焦点，则反射线为一条通过 F'的垂直线. 粉末样品 mn 放置在单色器反射光束的路程上，为了有效地利用全部的能量，样品中同一布拉格角的全部反射线必须集中在照相底片的一条细线上. 为此，聚焦相机的圆筒必须通过样品 mn 和焦点 F'. 样品薄片 mn 在单色器 AB 和聚焦点 F'之间，为透射式照相机，收集低角度衍射线，如图 3.36(a)所示. 样品在单色器和聚焦点 F'的延长线上时，为背射式照相机，收集高角度衍射线，见图 3.36(b). 对于不同衍射角，衍射线的实际宽度随着照相机装置的方式而变. 宽度取决于光束的高度、垂直方向的发散度、样品的厚度以及光束和照片间的倾斜角等. 最佳的条件是衍射线与照相底片接近垂直. 如以

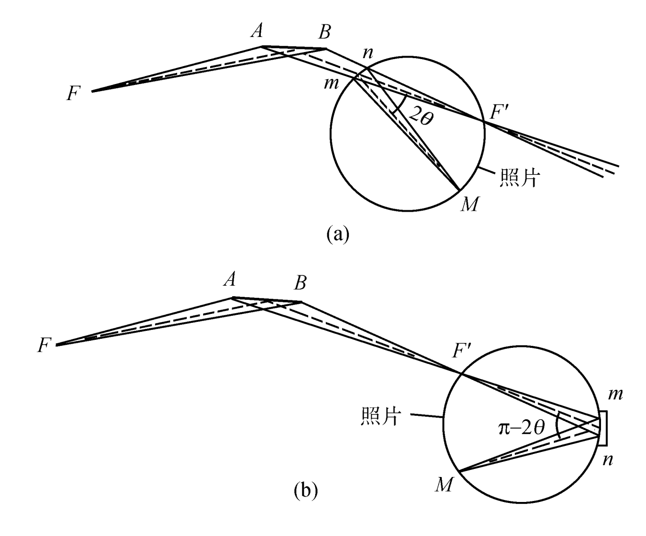


图 3. 36　单色聚焦照相机衍射几何

(a) 透射式；(b) 背射式

45°入射角透过样品时，衍射线最敏锐的区域在 2θ = 45°附近.

单色聚焦照相机的一个特征是在同一张照相底片上，即照相机的任何一种几何排列都无法收集全部衍射角(θ = 0° ~ 90°)的衍射线，所以必须根据所收集衍射线的区域来安排照相机. 图 3. 37 示出的是 4 种比较普遍应用的照相机排列方式，它们覆盖了 θ 从 0°到 90°的全部衍射区域.

图 3. 37(a) 和(b) 为透射式单色聚焦相机的排列，收集低角度的衍射线. 其中图 3. 37(a) 为对称排列，所收集的衍射是对称的，可记录 2θ 从 −45°到 45°，在有利的条件下可收集 2θ = 60°的衍射线；图 3. 37(b) 为不对称排列，所收集的衍射线角度较宽，2θ 可在 20° ~ 100°范围内，但所收集的衍射花样不是对称的，只有衍射线的一侧. 图 3. 37(c) 和(d) 是背反射式单色聚焦照相机的排列，所收集的是高角度衍射线，相当于背射西曼-玻林照相机. 图 3. 37(c) 为不对称排列，所收集的衍射花样包括 2θ 从 80°到 160°，衍射线呈不对称分布. 图 3. 37(d) 为对称排列，所记录的衍射线是对称的，可收集 2θ 从 −135°到 135°，可用于点阵常数的精确测量和物质的性能对高角度衍射线敏感的研究工作.

1. 吉尼尔-德沃尔夫(Guinier-de Wolff) 照相机　德沃尔夫[35] 考虑到聚焦的特性可以大大消除试样厚度的影响，相应于 $K\alpha$ 双线的一对衍射线在某一角度 θ 可汇合为一条，在所选择的 θ 值的某一边角度区域里，双线的分离程度显著降低，应用这个可能性甚至大尺寸的照相机也可能获得敏锐的强单线. 德沃尔夫还考虑到应用宽焦点的 X 射线源增强线焦点的强度，加大弯曲单色器晶体的垂直方向尺度，可制成两试样或四试样的单色聚焦照相机. 各试样彼此用隔板分开. 这样的

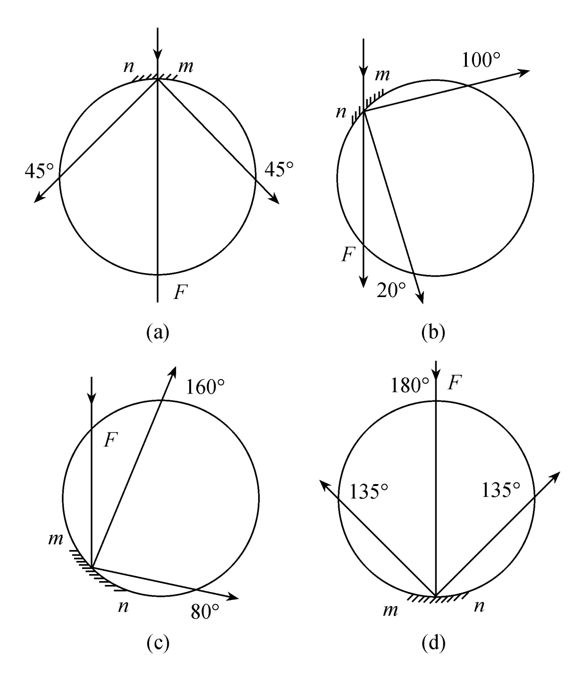


图3.37　单色聚焦照相机的排列方式(mn 为试样,F 为入射单色X射线)
(a)对称透射式,$2\theta<45°$;(b)不对称透射式,$2\theta=20°\sim100°$;
(c)不对称背反射式;$2\theta=80°\sim160°$;(d)对称背反射式,$2\theta>135°$

照相机有可能同时曝光两个或4个样品,以便于比较和研究系列的工作. 这种照相机通常称为两层(或4层)吉尼尔-德沃尔夫照相机,得到广泛应用. 吉尼尔-德沃尔夫照相机的直径为114.6mm. 4个样品同时曝光在一张45mm×180mm的照相底片上,4mm相当于衍射角1°,其分辨率比同一尺寸德拜-谢乐照相机高一倍. 单色器晶体的曲率可以连续精确调节,可用同一照相机,两块单色晶体进行0.7～2.5Å范围任一波长的单色聚焦衍射工作. 图3.38(a)和(b)分别为X射线单色四重聚焦粉末照相机的结构示意图和衍射照片.

2. 吉尼尔-汉格(Guinier-Hägg)单色聚焦照相机　吉尼尔-汉格单色聚焦照相机的衍射几何如同吉尼尔-德沃尔夫照相机. 但它采用全聚焦单色器,可有效地消除 $K\alpha_2$ 辐射,具有很高的分辨率. 透射式几何设置和使用薄的转动试样,可减少一系列误差,特别是试样的择优取向,所收集的数据可用于结构分析.

3. 吉尼尔-霍夫曼(Guinier-Hofmann)照相机　霍夫曼等[36]设计了具有两个照相圆筒的吉尼尔聚焦照相机,可以覆盖全部衍射角. 不同衍射角范围分别用两个照相机收集,其几何排列情况见图3.39. 图3.39(a)出示两个圆筒照相机是对称排列,相应记录 $2\theta=0°\sim90°$ 和 $2\theta=90°\sim180°$ 的衍射线. 入射X射线与样品垂直,准确度比较高的衍射线是 $2\theta=0°\sim60°$,$2\theta=120°\sim180°$ 范围. 图3.39(b)示出两

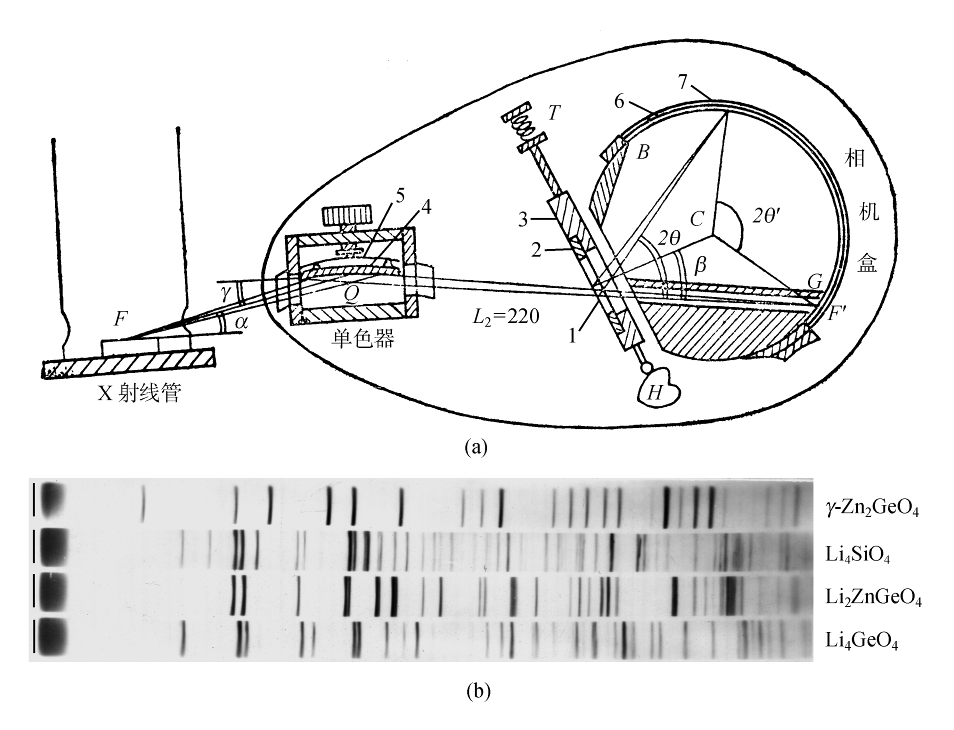


图 3.38　吉尼尔-德沃尔夫单色四重聚焦粉末照相

(a)照相机结构示意图;(b)粉末衍射照片

F 为 X 射线管的焦点;H 为偏心轮,由马达带动;T 为弹簧;F'为聚焦点;BG 为照相范围.

1. 试样;2. 试样板;3. 试样架;4. 石英晶片;5. 弹性金属片;6. 底片;7. 橡皮压带

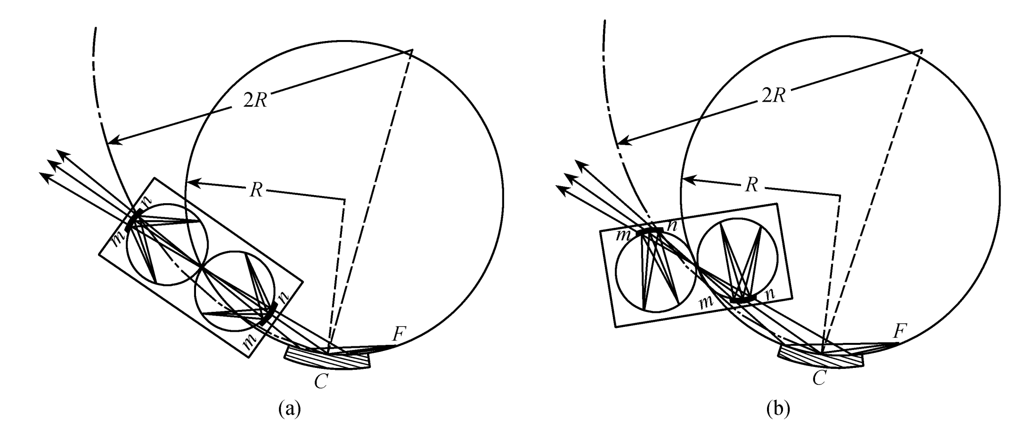


图 3.39　双筒单色聚焦照相机原理示意图

(a)对称式双筒照相机;(b)不对称双筒照相机;F 为 X 射线源,线焦点垂直于图面;

mn 为试样;C 为单色器;R 为单色器表面曲率半径;$2R$ 为晶面曲率半径

个照相机不对称排列,入射线与样品呈45°,两个照相机所收集的衍射角范围分别为$2\theta=0°\sim100°$和$2\theta=80°\sim180°$,在这些角度范围内可获得较高的准确度. 吉尼尔-霍夫曼照相机每个可装3个试样,即同时可研究6个样品.

吉尼尔型聚焦照相机的机体均可抽真空,消除空气散射辐射,样品架可相切于聚焦圆摆动,增加试样的照射面积,以获得均匀的衍射线. 应用精密的弯晶单色器还可以获得$K\alpha_1$纯辐射(例如吉尼尔-汉格照相机),用单面乳胶可以得到更精确的结果,所得衍射线十分明锐而清晰,具有很高的灵敏度和分辨率,是常用的衍射照相设备. 吉尼尔型聚焦照相机衍射线强度测量、校正和标定见参考文献[37,38,39].

3.6.4　入射线单色化聚焦衍射仪

在有些使用衍射仪研究工作中需要严格的单色入射X射线,以提高测量衍射强度的精确性和分辨率. 为此目的,可以将晶体单色器与衍射仪联用. 为了不要太大损失强度,通常用弯晶聚焦单色器. 反射线单色化的布拉格-布伦塔诺型衍射仪和单色平行入射线的德拜–谢乐型衍射仪已分别在3.4.1节和3.4.2节作了介绍. 这一节主要叙述入射线单色化的布拉格–布伦塔诺型衍射仪的几何原理和布局

图3.40(a)和(b)分别为入射线单色聚焦透射式和背射式衍射仪几何原理示意图. 入射发散X射线经弯曲晶体单色器C单色化后聚焦于F'. 对于透射式单色化衍射仪,试样S放置于C与F'之间,如图3.40(a)所示,所收集的衍射角范围为$2\theta<90°$. 对于背射式单色化衍射仪,试样S则放置于CF'的延长线上,如图3.40(b)所示,所收集的衍射角范围为$2\theta>90°$. 单色聚焦X射线经试样反射聚焦于接收狭缝RS处,经散射狭缝SS和衍射线梭拉狭缝S_2后被探测器所接收.

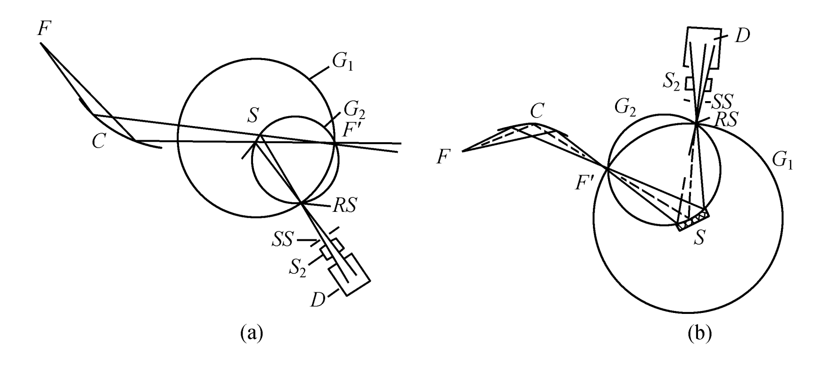


图3.40　入射线单色聚焦衍射仪几何原理示意图

(a)透射式;(b)背射式

F为X射线源;C为单色器;S为试样;G_1为衍射仪圆;G_2为聚焦圆;

F'为聚焦点;RS为接收狭缝;SS为散射狭缝;S_2为梭拉狭缝;D为探测器

入射线单色化聚焦衍射仪,虽然本底噪音低,与反射线单色化衍射仪(见3.4.1节)相比,它不存在由于扭转力矩而使测角仪变形的问题,但 X 射线强度的损失比较多,无法避免试样的荧光. 同时单一衍射仪所收集的衍射角范围小. 且测角仪准直系统对光比较困难. 反射线单色化衍射仪虽然难以分离 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 辐射,同时测角仪系统存在扭转力矩,但在一般情况下,仍然主要使用反射线单色聚焦测角仪.

§3.7　高低温 X 射线粉末衍射装置

3.7.1　高温 X 射线粉末衍射装置

高温 X 射线衍射[39]可用以研究材料的热膨胀系数、相变、结晶度、热振动振幅、相平衡关系、高温下原子排列的有序度等材料科学的基础问题.

各种不同类型 X 射线衍射设备(衍射仪和照相机)都可以加上高温附件,使物质在高温下进行研究. 常用的德拜-谢乐型高温 X 射线衍射照相机和衍射仪,以及布拉格-布伦塔诺型高温衍射仪的衍射几何分别与室温德拜 – 谢乐照相机和衍射仪,以及布拉格 – 布伦塔诺型衍射仪相同. 为达到某一设定的温度,采取不同的加热措施. 低于 100℃,加热办法比较简单,可用恒温水浴或气流加热试样. 为使试样保持较高的温度,通常在试样周围围绕一个电炉或在其上下各装一小电炉. 在1000℃以下可用康钛丝或镍铬丝加热,温度在 1300℃以下可用 Pt 丝或 PtRh 丝加热[40]. 对于更高温度,则用 Mo 丝、W 丝,Ta 片或石墨管作为发热材料[41],或采用高频感应法温度可达 2200℃[42],聚光法加热温度可达 3000℃[43]. 随着照相机使用温度的升高,照相机的直径相应增大.

如果试样与所用的测温热电偶不起化学反应,则热电偶还可同时作为试样架和加热体以及作为测温的标准试样用. 将试样涂附在热电偶上:用 PtRh(5%)-PtRh(20%)热电偶,温度可达 1750℃,用 PtRh(20%)-PtRh(40%)热电偶,温度可达 1850℃[44],用 Ir-IrRh(40%)热电偶,温度可达 2150℃[45].

作为高温粉末衍射设备的例子,图 3.41 示出的是常见的一种德拜-谢乐型高温照相机的高温炉的结构. 为获得良好的高温衍射结果,除了考虑高温炉的设计确保试样温度的均匀性,合理的衍射几何布局外,还必须解决如下共同的问题.

(1) 试样温度必须能够准确地测出. 改善试样和测温热电偶的接触是十分重要的. 约翰逊提出 4 种方法[46],如图 3.42 所示. 如试样粉末与热电偶不发生化学反应,将粉末试样直接粘附在测温热电偶上[图 3.42(a)];可加工的试样,将其一头打一小孔,将测温热电偶放置在小孔中[图 3.42(b)];如试样不能加工,则将热电偶贴固在样品上[图 3.42(c)];将试样封在带有毛细管的热电偶中

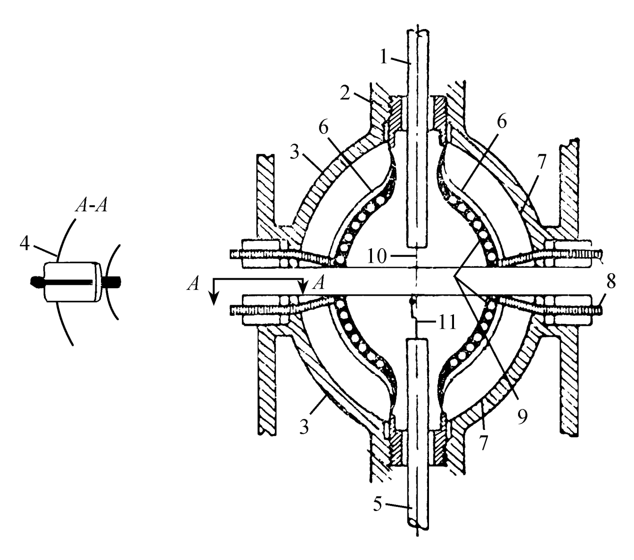


图 3.41 德拜-谢乐照相机高温炉结构图

1. Al_2O_3 试样架；2. 滑石轴衬；3. 水冷却外壳；4. 劈形密封配件，*A*－*A* 为其正视图；5. 热电偶套；6. Pt 箔加热片；7. Rh 箔反射屏；8. 加热体引线；9. Pt/Rh 丝加热绕组；10. 试样；11. 热电偶

[图 3.42(d)]. 热电偶与样品之间的温差可根据标准样品的热膨胀系数和若干物质的相变温度加以校正. 除了试样的温度必须准确测定外，还必须保持试样在照相过程中温度的稳定，可用精密温度控制器加以控制.

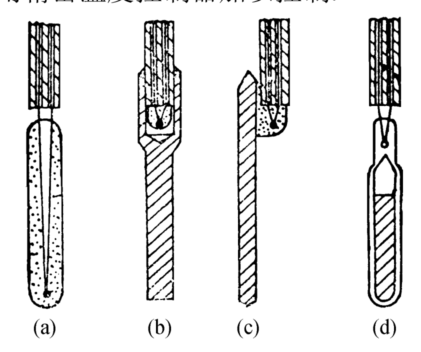


图 3.42 热电偶与试样接触的 4 种方法

(a) 试样粘附在热电偶上；(b) 热电偶在试样小孔中；(c) 热电偶固定在试样旁边；(d) 试样与热电偶在同一细管中

(2) 必须避免试样在照相过程中氧化或挥发. 可将试样封在抽真空或充以惰性气体的石英细管中，或是将整个照相机抽成真空，或通入惰性气体.

(3) 照相底片必须通水冷却，并加一层 Al 箔遮挡保护，以免被热辐射线照射

而感光.

3.7.2　低温 X 射线粉末衍射装置

低温 X 射线衍射主要用于如下诸方面:

(1) 测定室温下非固态物质在低温下的晶体结构;

(2) 研究低温相变;

(3) 低温膨胀系数;

(4) 新鲜凝聚表面层的研究;

(5) 在高温下不完全存在的缺陷的研究;

(6) 利用不同温度下衍射线的位移,确定晶系,有助于未知多晶试样的指标化;

(7) 提高高角度衍射线的强度.

如同高温衍射技术,低温衍射可在室温衍射设备上加上低温附件与精确控温装置. 对于不同的低温范围,可以采取不同的措施.

为获得不太低温度的 X 射线粉末衍射结果,比较简单有效的办法是用不同温度的干燥空气直接冷却试样[47]. 压缩空气首先通过浓硫酸和无水硫酸钠干燥,而后通过冷却剂(如干冰-丙酮、液氮、液氧等)和加热器、使获得所需要恒定温度的干燥空气直接冷却试样,如图 3.43 所示.

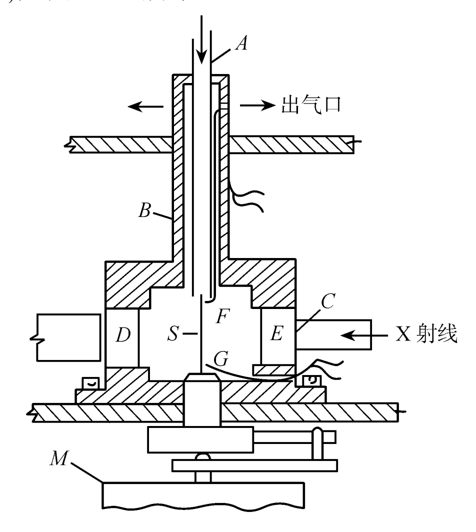


图 3.43　干燥冷气冷却的低温照相机

A 为黄铜管,导入干燥冷却气体;*B* 为圆柱壳体,在 *A* 与 *B* 之间流出气体;

C 为 X 射线入射窗口;*D*,*E* 为 X 射线的出口和入射光栏的支撑架;

F,*G* 为测温热电偶;*S* 为试样;*M* 为马达

应注意采取措施,预防样品表面结霜冻冰,产生额外衍射线,以及确保试样转

动部分旋转自如. 可在样品和冷气喷嘴周围加一赛珞玢圆柱体,以防潮湿空气扩散到样品表面,或使整个照相室处在干燥空气之中. 试样的温度用铜-康铜热电偶测量,热电偶所指示的温度与试样温度的差值,经标准试样的相变温度或膨胀系数校正.

获得试样较低温度的另一种常用的方法是:试样安装在导热良好的铜块上,铜块由液 N_2,液 O_2 或液 He 冷却剂直接冷却. 为获得可变的温度,在铜块上绕有加热丝,可控制获得冷却剂温度以上的温度. 为避免试样表面结冰和减少冷却剂的损耗,低温室必须保持真空,这类常用于衍射仪的低温室见图 3.44 所示.

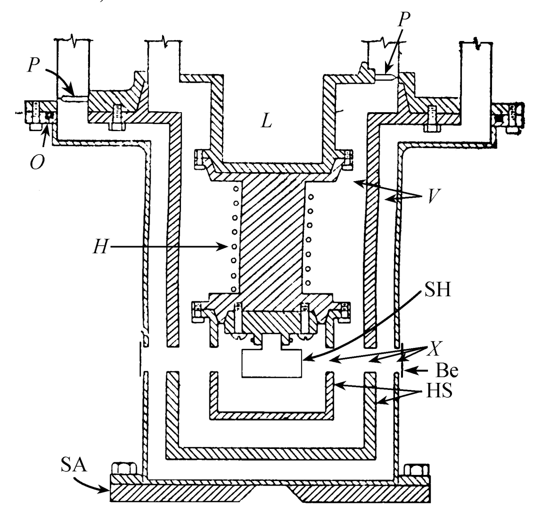


图 3.44　衍射仪低温室的纵切面图

P 为试样调中杆;*L* 为冷却液体容器;*O* 为 *O* 圈;*H* 为加热丝;
Be 为 Be 窗口;*V* 为真空室;SH 为试样支架;*X* 为 X 射线入口;
HS 为热屏蔽罩;SA 为滑动调节架

3.7.3　高低温单色聚焦照相机

当吉尼尔-朗内(Guinier-Lenne)单色聚焦照相机更换样品室时,可分别进行高低温的 X 射线衍射分析工作. 高温室用 PtRh 电阻丝为加热器,最高工作温度可达 1300℃. 当用低温室时,其实验温度范围为液 N_2 至 +200℃,无论用高温照相或用低温照相,吉尼尔-朗内照相机的真空度均可达到优于 10^{-2} Pa.

吉尼尔-朗内照相机的特点是单色聚焦,分辨率和灵敏度高,曝光时间短,胶片两维记录,温度范围大,并可连续变化,胶片相应移动,胶片的零点位置可标示温度,胶片纵向不同高度表示不同温度的衍射结果. 样品在封闭的容器内,可控制气氛或维持真空. 该相机是研究试样相变,非晶态晶化,热膨胀及各种相变和化学反应随温度变化的良好设备.

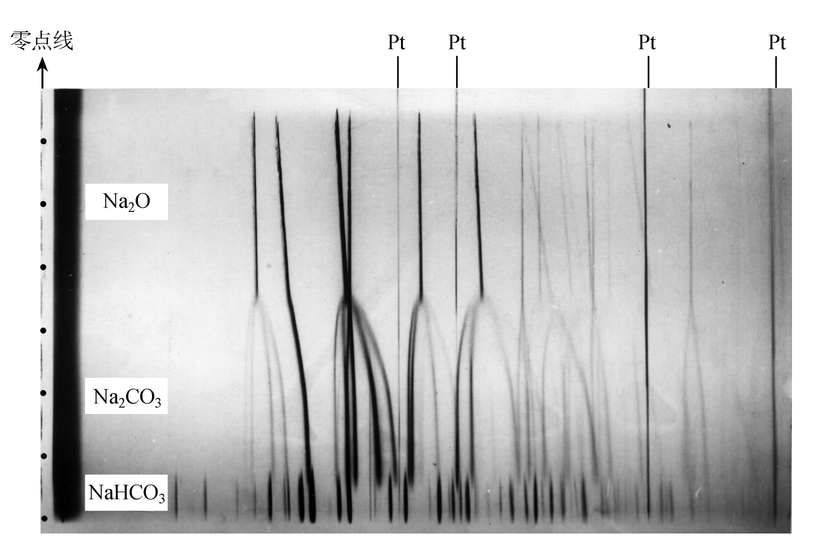


图 3.45　$NaHCO_3$ 升降温过程吉尼尔-朗内照相机衍射图谱

零点线上的黑点"·"为温标

图 3.45 示出的是 $NaHCO_3$ 在升温过程用吉尼尔-朗内照相机记录的粉末衍射图谱,将试样粘在 Pt 丝样品网上,试样的温度连续上升,胶片作相应连续移动,在胶片的零点位置可以打上温度的标志(如图 3.45 所示的黑点). 如果 X 射线的入射强度足够大,同时胶片的移动速度和温度变化的速度足够慢的话,则可以拍摄出升降温过程清晰的 X 射线衍射图谱. 如果试样温度变化和胶片移动速度呈线性关系的话,则除了可以研究结构相变外,还可以从照片的衍射线随温度的位移情况,判断出是否存在位移型相变. 从图 3.45 所示的衍射图谱可见,$NaHCO_3$ 在升温度过程发生了如下的变化:

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{150℃} Na_2CO_3 + H_2O\uparrow + CO_2\uparrow$$

$$Na_2CO_3 \xrightarrow{850℃} Na_2O + CO_2\uparrow$$

$$Na_2O \xrightarrow{1275℃升华} \text{只余下Pt网的衍射线}$$

降温至室温,只观察到 Pt 的衍射线,但向高角度位移,点阵常数变小,这是由于 Pt 的热胀冷缩所致. 室温没有出现其他衍射线,说明 $NaHCO_3$ 试样已全部分解和升华.

图 3.46 示出吉尼尔-朗内照相机的低温附件. 低温样品架 2 是安装在被液 N_2 冷却的 Cu 块 1 上,Cu 块上附有加热器和测温、控温热电偶 3,液 N_2 容器 4 的液面高度由两个敏感器 5 控制. 在整个实验过程中,液 N_2 的高度始终保持在这两个敏感器位置之间. 其操作原理是,当液面低于下面那个敏感器时,接通液 N_2 贮存容器内的加热器 6,让液 N_2 蒸发为气体,增加贮存容器内的压力,将液 N_2 压到液 N_2

容器 4 中. 当上面敏感器被液 N_2 浸泡时,加热器断开,液 N_2 停止蒸发,液 N_2 容器 4 保持原来的液面高度. 因此,可通过 N_2 贮存器加热器 6 的通断,保持液 N_2 容器 4 的液面在两个敏感器位置之间. 由于 Cu 块 1 是被稳定的冷却剂冷却,并可控制加热,因此,可使试样在照相的过程中,保持所需要的温度,或进行设定升温速度的从低温连续升温过程的照相试验.

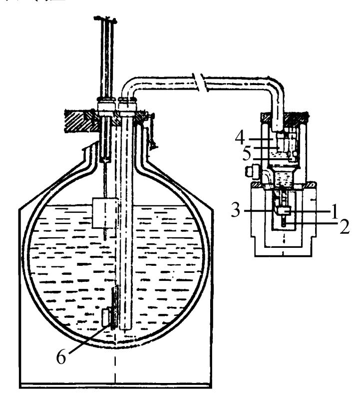


图 3.46　吉尼尔-朗内单色聚焦照相机低温附件

1. Cu 块;2. 样品架;3. 热电偶;4. 液 N_2 容器;5. 温度敏感元件;6. 加热器

§3.8　高压 X 射线粉末衍射装置

3.8.1　高压照相机

元素和化合物经常在高压下出现同质异构体,同时其电子能级也将发生显著变化,而这些高压下的变化又往往难以"淬压"到常压常温进行研究. 为了要了解物质在高压下的相结构、密度、压缩率以及等温状态方程等重要物理参数,高压 X 射线衍射工作是一种最直接有效的方法. 早在 20 世纪 30 年代科恩(Cohn)就开始进行高压下 X 射线衍射技术的研究[48],雅科布斯(Jacobs)[49]获得了 AgI 在 0.5GPa 压力下的 X 射线衍射照片. 随着高压技术的不断发展和实验方法的更新,压力范围不断扩大. 20 世纪 60 年代开始用金刚石对顶砧进行 X 射线衍射实验[50,51],20 世纪 70 年代压力可达 10GPa 以上[52,53]. 20 世纪 80 年代后期由于高压技术的发展,高压 X 射线衍射实验的压力可达 100GPa 以上[54~56]. 常用的高压衍射装置有下列几种.

1. 布里奇曼(Bridgman)式对顶砧高压室　它可在 10GPa 以下进行 X 射线衍射研究工作,其装置示意图如图 3.47 所示. 高压室为两个砧座对顶压,砧座为耐高压硬质合金,图 3.47 中 4 为固定砧,3 为可动砧. 通常可用手压泵通过一个液压系统驱动可动砧的活塞,砧面的压力为手压泵的 100~500 倍. 样品室的传压介质为对 X 射

线吸收很小的非晶态物质,例如非晶硼-环氧树脂. 样品盒为圆盘形,试样放置在圆盘中心的小孔内,入射 X 射线是沿着圆盘直径,横穿整个传压介质. 圆盘在强压力作用下,通常被压缩一半以上. 样品的压力取决于占空因数、样品和传压介质的可压缩性、样品室的压力分布以及活塞壁的摩擦等因素. 因此,从活塞上的流体静压力,难以确定样品受力的准确数值,样品的压力通常必须用内标法进行校正.

2. 金刚石压砧高压室　金刚石压砧装置由于采用了封垫技术,因此可以在样品室里装入液体或气体作为传压介质,获得良好的静水压条件.

高压室由一对形状与布里奇曼砧相同的金刚石压砧所组成,入射 X 射线穿过金刚石和砧表面,与样品平面相垂直. 中国科学院物理研究所高压物理研究组研制了这类高压 X 射线衍射装置. 试样的加压可分别采用杠杆式金刚石对顶砧高压装置[57,58],或气动圆筒式金刚石对顶砧高压装置[59],或附加外加热组成高温高压 X 射线衍射装置[60].

(1) 图 3.48 是杠杆式金刚石对顶砧高压 X 射线衍射装置示意图. 平板粉末衍射照相暗盒至样品的距离为 62.5mm,其准确值在常压下用标准样品校正. 所收集的衍射角 2θ 小于 35°,准直光栏孔径为 0.04 ~0.2mm,准直管固紧在金刚石压砧内筒上,用准直管座侧面的 4 个固紧螺丝来调节准直管孔与压砧台面的同心度与垂直度. 采用蜗轮蜗杆机械传动系统的优点在于压力可以原位微调. 实验前可先用氦氖激光器调节准直系统的同心度和垂直度,这可缩短在 X 射线照射下调光操作时间. 当整个装置放在 X 光机窗口时,只需调节支架和移动高压装置. 杠杆式金刚石对顶砧高压 X 射线衍射装置的压力可达 180GPa,曝光时间与所加压力、准直管孔径大小、封垫孔径以及试样性质等有关.

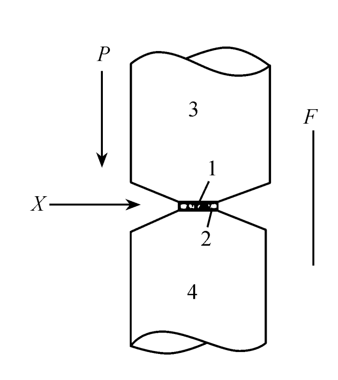


图 3.47　布里奇曼砧座式高压室

1. 试样;2. 硼环氧树脂圆盘;
3. 可动砧;4. 固定砧
X. X 射线入射方向;
P. 加压力方向;F. 记录衍射照片

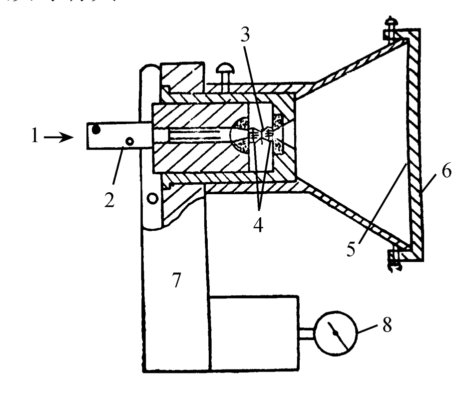


图 3.48　杠杆式金刚石对顶砧高压 X 射线衍射装置示意图

1. 入射 X 射线;2. 准直光栏;3. 封垫和样品;
4. 金刚石压砧;5. 感光底片;6. 暗盒;
7. 高压装置;8. 压力表

（2）图3.49示出的是气动圆筒式金刚石对顶砧高压装置结构原理示意图. 压砧中心与内筒的外圆是在同一轴线上,压砧面与轴线是垂直的,外筒的内外圆是同轴的. 组装后能够保证压砧-内筒-外筒三者是同轴的. 因此把外筒放置在光具座V形块上,调节光路通过轴线锁紧后,则高压装置在V形块上转动或取下再放上去时,都能保证原来的准直光路,复位精度高,达到一次对光长期使用的目的. 这种装置的加压方式如图3.50所示. 由于氮气压缩率小,黏滞性较大,便于密封,同时安全,所以该装置以氮气压力作为动力. 加压前,应将所有的阀门都关闭. 随后,放开气瓶的减压阀达1MPa,然后打开通气阀12,再徐徐打开微调阀14,并监视压力表9或压力传感器10的读数,当达到所需压力时,关闭14和12,即可进行高压衍射实验. 卸压时,先打开放气阀13,然后再徐徐打开关闭的14卸压. 压力调节用低压气瓶控制,可连续原位调压.

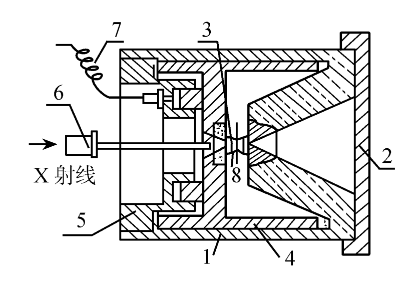


图3.49　气动圆筒式金刚石对顶砧高压装置结构示意图

1. 外筒;2. X光照相盒;3. 压砧;4. 内筒;5. 气缸;6. 准直管;7. 毛细钢管;8. 封垫与样品

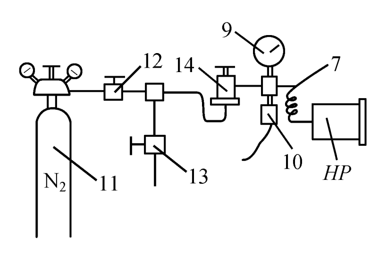


图3.50　气动加压示意图

HP. 高压装置;7. 毛细钢管;9. 标准压力表;10. 压力传感器;11. 氮气瓶;12. 通气阀;13. 排气阀;14. 微调阀

该装置的平板照相盒与样品的距离为75mm,其准确数值由常压下标准样品校正,透射装置所收集的衍射角范围为$2\theta=6°\sim40°$,背射装置为$140°\sim174°$. 由于窗口为十字槽孔形,能够收集相互垂直的对称衍射图谱,增加了照片的精度. 这种装置的最高使用压力为50GPa.

（3）高温高压金刚石压砧X射线衍射装置见图3.51所示. 这种装置采用外加热法,压力可达20GPa,温度达350℃. 平板照相暗盒与样品距离约为60mm,其准确值由常压下标准样品校正,所收集的衍射角2θ小于35°. 考虑到高温会对弹性元件形变产生不利的影响,采用实心加压块4来传动压力. 拧动加压螺丝3和6,即可使加压块4向上推动活塞而产生和增加压力. 外加热器是镍铬丝电阻炉2加热,炉长40mm,外径50mm,内径34mm. 内外炉壁及炉盖用叶蜡石制成,炉温由DWK-702型控温器进行自动控制,控温精度可达±0.5℃. 该装置的优点在于结构简单,附加设备少,操作方便,体积小,易于装配在X光机或光谱仪上. 炉子容易固

定，样品的温度稳定性好，恒温区宽，压砧部位的轴向温度梯度小，确保试样在等温区范围内. 测温热电偶离加热源远，它与样品分别处在同一金刚石压砧的侧面与端面上，由于金刚石导热性极佳，因此能够准确地反映样品的温度而不受外来因素的干扰，保证了所测温度的准确性.

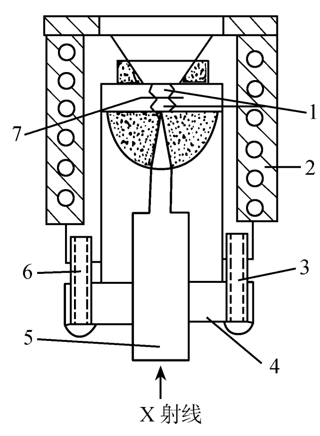


图 3.51　外加热型金刚石对顶砧高温高压 X 射线衍射装置示意图

1. 金刚石压砧；2. 电阻炉；3，6. 加压螺丝；
4. 加压块；5. 准直光栏；7. 封垫与试样

3. 多压砧立方体型高压 X 射线衍射装置　这种装置的高压室采用 4 个正方形砧面的压砧向心压缩固体传压介质. X 射线束通过可压缩的封垫进入并穿过高压下的试样. 四面体砧高压 X 射线衍射装置结构示意图见图 3.52. 这种装置比起布里奇曼对顶砧和金刚石砧高压室更便于安装附加加热装置，可在 10GPa 下加热到 1000℃[61]. 同时这种装置还可以采用计数器技术记录衍射强度. 但四面体砧高压装置造价太高.

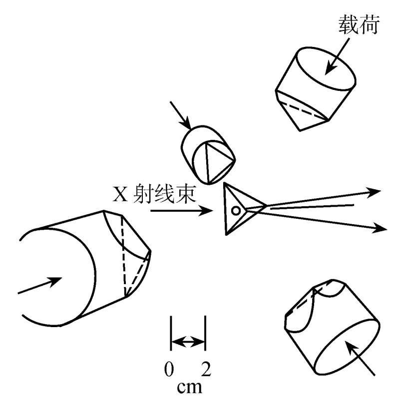


图 3.52　四面体砧高压 X 射线衍射装置示意图

4. 能量色散高压 X 射线衍射技术　弗罗伊德(Freud)等[62~64]提出用半导体探测器记录试样的高压衍射强度,所用的 X 射线源为连续辐射. 关于半导体探测器技术已在 3.5.3 节中叙述. 由于半导体探测器记录衍射数据只需要在一个固定的角度,用多道分析器记录连续 X 射线辐射,因而在高压室中只需要有一个 X 射线入射口和一个固定角度的衍射线出口. 采用半导体探测器记录将大大简化了高压室的设计,且便于附加其他装置,例如加热炉等. 随着半导体探测器的发展,能量色散技术在高压高温衍射装置中的应用将会越来越普遍.

3.8.2　高压室试样压力的标定

试样的压力与一系列未知的因素有关,例如占空因数、封垫与试样的压缩率以及高压室的机械设备等因素,同时在高压室内压力的分布也不均匀,难以确定外加压力与试样压力的确切关系. 因此,上述的高压 X 射线衍射实验无法从外加 X 射线高压室的静压力数据确切地推断试样所受压力的准确数值. 为了获得试样准确的压力数值,必须在试样中均匀地混入一种内标物质进行标定. 对标准物质的要求除与常压相同外,还必须在使用的压力范围内对某一参量随压力的变化为已知. 常用的高压室试样压力的标定方法有两种.

1. 利用标准物质的点阵常数与压力的关系来标定试样的压力　部分碱金属卤化物、氧化物和纯金属元素等的点阵常数随压力的变化经准确测定可作为标准物质. 其中 NaCl 在高压高温下的 X 射线研究得比较仔细. 体系的压力低于 20GPa(NaCl 相变压力以下),通常用 NaCl 作为标样,校正试样的压力. 对于超过 20GPa 的体系,必须用其他在高压下不发生相变的物质作为标准样品进行校正. 作为标准样品的 NaCl 与试样的体积比约为 1∶6. 对于高对称性、原子序高、对 X 射线吸收较大的标样,则应适当减少标样的相对含量. 无论用什么物质作为标样,都必须经充分混匀研细,而后装填到封垫孔中,确保试样与标准样品所受的压力是相同的.

德克尔(Decker)曾对 NaCl 的点阵常数随温度和压力的变化作过仔细的测定,可作为标定试样压力的标准[65]. 表 3.14 列出 NaCl 在不同温度下体积变化率V/V_0所相应的压力(10^8Pa). 表 3.15(a)与(b)分别是若干对于特定 X 射线辐射吸收小的金属元素和碱金属卤化物在 25℃时体积变化率随压力的变化[66],V 和 V_0 分别为压力 P 和 1×10^5Pa 下的体积.

2. 利用红宝石在压力下荧光光谱位移来标定试样的压力　20 世纪 70 年代初期,巴尼特(Barnett)等[67,68]发现红宝石荧光光谱随着压力升高存在线性红移现象,因此可以利用压力下红宝石荧光谱中明锐的 R_1 线移向较低的光子能量的现象作为一种敏感的测压方法.

表 3.14　NaCl 在不同温度下,体积变化率($\Delta V/V_0$)所相应的压力(10^8Pa)

$\Delta V/V_0$	0℃	25℃	100℃	200℃	300℃	500℃	800℃
0.0		0.00	2.13	5.00	7.89	13.72	22.48
−0.0060	0.74	1.44	3.57	6.44	9.34	15.16	23.93
−0.0120	2.24	2.94	5.06	7.93	10.83	16.65	25.43
−0.0179	3.77	4.47	6.60	9.47	12.37	18.19	26.97
−0.0238	5.36	6.06	8.18	11.06	13.95	19.78	28.56
−0.0297	7.00	7.70	9.82	12.69	15.59	21.42	30.20
−0.0356	8.68	9.38	11.51	14.38	17.28	23.11	31.89
−0.0414	10.42	11.12	13.24	16.12	19.01	24.85	33.63
−0.0472	12.22	12.91	15.04	17.91	20.81	26.64	35.43
−0.0530	14.07	14.76	16.88	19.76	22.65	28.49	37.28
−0.0588	15.97	16.67	18.79	21.66	24.56	30.40	39.19
−0.0646	17.93	18.63	20.75	23.62	26.52	32.36	41.16
−0.0703	19.96	20.65	22.77	25.65	28.54	34.38	43.19
−0.0760	22.04	22.74	24.86	27.73	30.63	36.47	45.27
−0.0817	24.19	24.88	27.00	29.87	32.77	38.61	47.42
−0.0873	26.40	27.10	29.21	32.08	34.98	40.83	49.64
−0.0930	28.68	29.37	31.49	34.36	37.26	43.11	51.92
−0.0986	31.03	31.72	33.84	36.71	39.61	45.45	54.27
−0.1042	33.44	34.13	36.25	39.12	42.02	47.87	56.69
−0.1097	35.93	36.62	38.74	41.61	44.51	50.35	59.18
−0.1153	38.49	39.18	41.30	44.16	47.07	52.92	61.74
−0.1208	41.13	41.82	43.93	46.80	49.70	55.55	64.38
−0.1263	43.84	44.53	46.64	49.51	52.41	58.26	67.10
−0.1317	46.63	47.32	49.43	52.30	55.20	61.06	69.89
−0.1372	49.51	50.20	52.31	55.18	58.08	63.93	72.77
−0.1426	52.47	53.16	55.26	58.13	61.03	66.89	75.73
−0.1480	55.51	56.20	58.31	61.17	64.08	69.93	78.77
−0.1534	58.64	59.33	61.44	64.30	67.21	73.06	81.91
−0.1588	61.87	62.55	64.66	67.53	70.43	76.29	85.13
−0.1641	65.18	65.87	67.97	70.84	73.74	79.60	88.45
−0.1694	68.59	69.28	71.38	74.25	77.15	83.01	91.86
−0.1747	72.10	72.79	74.89	77.75	80.66	86.52	95.37
−0.1800	75.71	76.40	78.50	81.36	84.26	90.13	98.98
−0.1852	79.42	80.11	82.21	85.07	87.97	93.84	102.70
−0.1904	83.24	83.93	86.02	88.89	91.79	97.65	106.52

续表

$\Delta V/V_0$	0℃	25℃	100℃	200℃	300℃	500℃	800℃
-0.1956	87.17	87.85	89.95	92.81	95.71	101.58	110.44
-0.2008	91.21	91.89	93.98	96.84	99.75	105.61	114.48
-0.2060	95.36	96.04	98.13	100.99	103.90	109.76	118.64
-0.2111	99.63	100.31	102.40	105.26	108.16	114.03	122.91
-0.2162	104.01	104.65	106.79	109.64	112.55	118.42	127.30
-0.2213	108.53	109.21	111.30	114.15	117.06	122.93	131.81
-0.2264	113.17	113.84	115.93	118.79	121.69	127.57	136.45
-0.2314	117.94	118.61	120.70	123.56	126.46	132.33	141.22
-0.2364	122.84	123.52	125.60	128.46	131.36	137.23	146.12
-0.2414	127.88	128.55	130.64	133.49	136.40	142.27	151.16
-0.2464	133.06	133.73	135.82	138.67	141.57	147.45	156.34
-0.2514	138.38	139.06	141.14	143.99	146.89	152.77	161.67
-0.2563	143.86	144.53	146.61	149.46	152.36	158.24	167.14
-0.2612	149.48	150.15	152.23	155.08	157.98	163.86	172.76
-0.2661	155.26	155.93	158.01	160.86	163.76	169.54	178.54
-0.2710	161.20	161.87	163.94	166.79	169.70	175.58	184.48
-0.2758	167.30	167.97	170.05	172.90	175.80	181.68	190.59
-0.2807	173.58	174.25	176.32	179.16	182.07	187.95	196.86
-0.2855	180.02	180.69	182.76	185.61	188.51	194.39	203.30
-0.2903	186.65	187.31	189.38	192.23	195.13	201.01	209.93
-0.2950	193.45	194.12	196.18	199.03	201.93	207.81	216.73
-0.2998	200.44	201.11	203.17	206.02	208.92	214.80	223.72
-0.3045	207.63	208.29	210.35	213.20	216.10	221.98	230.91
-0.3092	215.01	215.67	217.73	220.57	223.47	229.36	238.29
-0.3139	222.59	223.26	225.31	228.15	231.05	236.94	245.87
-0.3185	230.38	231.05	233.10	235.94	238.84	244.73	253.66
-0.3232	238.39	239.05	241.10	243.94	246.84	252.73	261.66
-0.3278	246.61	247.27	249.32	252.16	255.06	260.95	269.88
-0.3324	255.06	255.72	257.77	260.60	263.50	269.39	
-0.3369	263.74	264.39	266.44	269.28	272.17	278.06	
-0.3415	272.65	273.31	275.35	278.19	281.08	286.97	
-0.3460	281.81	282.46	284.51	287.34	290.23	296.12	
-0.3505	291.21	291.87	293.91	296.74	299.63		
-0.3550	300.87	301.53	303.57	306.40	309.29		
-0.3595	310.80	311.45	313.49	316.31			

表 3.15(a)　若干金属元素在 25℃体积变化率(V/V_0)随压力的变化

$P(10^8 Pa)$	Be	Al	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Zr
5	…	…			…	…	…	…	…	0.995
10	0.992	0.987	0.990	0.994	…	…	…	…	…	0.990
15	0.988	0.981	0.985	0.991	0.992	0.993	0.992	0.990	…	0.985
20	0.984	0.976	0.981	0.988	0.990	0.990	0.990	0.986	0.970	0.980
25	0.980	0.970	0.976	0.985	0.987	0.988	0.987	0.983	0.964	0.975
30	0.976	0.964	0.971	0.982	0.985	0.985	0.985	0.980	0.957	0.970
35	0.973	0.959	0.967	0.979	0.983	0.983	0.982	0.977	0.951	0.965
40	0.969	0.954	0.963	0.976	0.980	0.981	0.980	0.974	0.945	0.961
45	0.965	0.949	0.958	0.973	0.978	0.978	0.978	0.971	0.939	0.956
50	0.962	0.944	0.954	0.971	0.976	0.976	0.975	0.968	0.934	0.952
60	0.955	0.935	0.946	0.965	0.967	0.972	0.971	0.962	0.924	0.943
70	0.948	0.926	0.938	0.960	0.967	0.967	0.966	0.956	0.914	0.935
80	0.942	0.918	0.931	0.955	0.963	0.963	0.962	0.951	0.905	0.927
90	0.935	0.910	0.924	0.950	0.958	0.959	0.958	0.945	0.896	0.919
100	0.929	0.902	0.917	0.945	0.954	0.955	0.954	0.940	0.888	0.911
120	0.918	0.888	0.903	0.935	0.947	0.947	0.946	0.930	0.873	0.897
140	0.906	0.875	0.891	0.926	0.939	0.940	0.938	0.921	0.859	0.883
160	0.896	0.862	0.879	0.917	0.932	0.932	0.931	0.912	0.847	0.870
180	0.886	0.851	0.867	0.909	0.925	0.925	0.924	0.904	0.835	0.857
200	0.876	0.840	0.857	0.901	0.918	0.919	0.917	0.896	0.825	0.846
220	0.867	0.830	0.846	0.893	0.912	0.912	0.911	0.889	0.815	0.834
240	0.858	0.820	0.837	0.886	0.906	0.906	0.904	0.881	0.805	0.824
260	0.850	0.811	0.827	0.879	0.900	0.900	0.898	0.874	0.797	0.815
280	0.841	0.802	0.818	0.872	0.894	0.894	0.893	0.868	0.788	0.803
300	0.834	0.794	0.810	0.865	0.889	0.888	0.887	0.861	0.781	0.794
320	0.826	0.786	0.802	0.859	0.883	0.883	0.881	0.855	0.773	0.785
340	0.819	0.778	0.794	0.853	0.878	0.877	0.876	0.849	0.766	0.776
360	0.812	0.771	0.786	0.846	0.873	0.872	0.871	0.843	0.760	0.767
380	0.805	0.764	0.779	0.841	0.868	0.867	0.866	0.838	0.753	0.759
400	0.798	0.757	0.772	0.835	0.864	0.862	0.861	0.832	0.747	0.751
420	0.792	0.751	0.765	0.829	0.859	0.857	0.857	0.827	0.741	0.744
440	0.786	0.744	0.758	0.824	0.854	0.853	0.852	0.822	0.736	0.736
460	0.780	0.738	0.752	0.819	0.850	0.848	0.848	0.817	0.730	0.729

续表

$P(10^8 Pa)$	Be	Al	Ti	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Zr
480	0.774	0.732	0.746	0.813	0.846	0.844	0.843	0.812	0.725	0.722
500	0.768	0.726	0.740	0.808	0.842	0.839	0.839	0.808	0.720	0.715
550	0.755	0.713	0.725	0.796	0.832	0.829	0.829	0.797	0.708	0.699
600	0.742	0.700	0.712	0.785	0.822	0.819	0.820	0.786	0.698	0.684
650	0.730	0.688	0.700	0.774	0.813	0.810	0.811	0.777	0.688	0.670
700	0.719	0.677	0.688	0.764	0.805	0.801	0.802	0.768	0.679	0.657
750	0.708	0.667	0.677	0.755	0.797	0.792	0.794	0.759	0.670	0.644
800	0.698	0.657	0.666	0.746	0.789	0.784	0.786	0.751	0.662	0.632
850			0.657	0.737	0.782	0.777	0.779	0.743	0.654	0.621
900			0.647	0.729	0.775	0.769	0.772	0.736	0.647	0.611
950			0.638	0.721	0.769	0.762	0.765	0.729	0.640	0.600
1000			0.630	0.713	0.762	0.755	0.758	0.722	0.634	0.591
1200			0.599		0.739	0.730	0.735	0.697	0.611	0.556
1400			0.573					0.677	0.592	0.527
1600			0.550					0.658	0.576	
1800			0.530					0.642	0.561	
2000			0.512					0.627	0.548	

表 3.15(b) 若干化合物在 25℃体积变化率(V/V_0)随压力的变化

$P(10^8 Pa)$	LiF	LiCl	LiBr	LiI	NaF	KF	MgO	Al_2O_3	黄铜
5	…	…	…	0.985		…			
10	…	0.972	0.960	0.971	0.980	0.936	…	0.996	
15	0.978	0.959	0.942	0.958	0.970	0.910	0.990	0.994	
20	0.971	0.947	0.926	0.945	0.961	0.888	0.987	0.992	0.984
25	0.964	0.935	0.912	0.933	0.953	0.869	0.984	0.990	0.980
30	0.958	0.925	0.898	0.921	0.944	0.852	0.981	0.988	0.976
35	0.952	0.914	0.886	0.910	0.936	0.837	0.978	0.987	0.973
40	0.946	0.905	0.874	0.899	0.929	0.823	0.975	0.985	0.969
45	0.940	0.896	0.863	0.888	0.921	0.811	0.973	0.983	0.965
50	0.934	0.887	0.853	0.878	0.914	0.800	0.970	0.981	0.962
60	0.924	0.870	0.834	0.859	0.900	0.779	0.964	0.977	0.955
70	0.914	0.855	0.817	0.842	0.888	0.761	0.959	0.974	0.949
80	0.904	0.841	0.801	0.825	0.876	0.746	0.954	0.970	0.942

续表

$P(10^8 Pa)$	LiF	LiCl	LiBr	LiI	NaF	KF	MgO	Al_2O_3	黄铜
90	0.895	0.828	0.787	0.809	0.865	0.731	0.949	0.967	0.936
100	0.887	0.816	0.773	0.795	0.854	0.719	0.944	0.964	0.931
120	0.871	0.794	0.750	0.767	0.834	0.696	0.935	0.957	0.919
140	0.857	0.774	0.729	0.743	0.816	0.677	0.927	0.951	0.909
160	0.843	0.756	0.711	0.720		0.660	0.919	0.945	0.899
180	0.831	0.740	0.694	0.699		0.646	0.911	0.939	0.890
200	0.820	0.725	0.679	0.680		0.633	0.904	0.933	0.881
220	0.809	0.712	0.666	0.662		0.621	0.897	0.927	0.873
240	0.799	…	0.653	0.646		0.610	0.890	0.922	0.865
260	0.789	…	…	0.631			0.884	0.916	0.857
280	0.780	…	…	0.616			0.878	0.911	0.850
300	0.772						0.872	0.906	0.843
320	0.764						0.867	0.901	0.836
340	0.756						0.861	0.896	0.830
360	0.749						0.856	0.892	0.823
380	0.742						0.851	0.887	0.817
400	0.735						0.846	0.883	0.812
420	0.729						0.841	0.878	0.806
440	0.722						0.837	0.874	0.800
460	0.716						0.832	0.870	0.795
480	0.711						0.828	0.866	0.790
500	0.705						0.824	0.862	0.785
550	0.692						0.814	0.852	0.774
600	0.680						0.805	0.843	0.763
650	0.669						0.796	0.834	0.752
700	0.659						0.788	0.825	0.743
750	0.649						0.780	0.817	0.734
800	0.640						0.772	0.809	0.725
850							0.765	0.802	0.717
900							0.759	0.795	
950							…	0.788	
1000							…	0.781	

红宝石红移测压标样只需一小颗,粒度约5～20μm红宝石即可,它不影响试样的X射线衍射结果,这种标定压力的方法可适用于有进出光孔的任何压力体系. 测试系统可采用标准设备,例如用氩离子激光器发射波长为488nm的激光束,激发红宝石的R_1线. R_1线红移与压力的关系,经仔细研究,其经验关系式为[69～71]

$$P(\mathrm{GPa}) = \frac{1904}{B}\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^B - 1\right] \tag{3.25a}$$

式中λ_0为常压和室温下红宝石R_1线的波长,$\lambda_0 = 694.24\mathrm{nm}$,$\lambda$为压力$P$时的$R_1$线的波长,$B$为常数. 在非静水压和静水压或准静水压时,$B$分别为5和7.665. 因此,有

非静水压时

$$P(\mathrm{GPa}) = 380.8\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^5 - 1\right] \tag{3.25b}$$

静水压或准静水压时

$$P(\mathrm{GPa}) = 248.4\left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{7.665} - 1\right] \tag{3.25c}$$

非静水压与静水压红宝石R_1线红移随压力的变化见图3.53. 从图3.53可见,当压力小于20GPa时,非静水压与静水压红宝石R_1线的红移基本上相同. 随着压力的增加,非静水压条件下的R_1线红移将大于静水压,即在相同的红移量,静压力条件下试样所受的压力高于非静水压的条件.

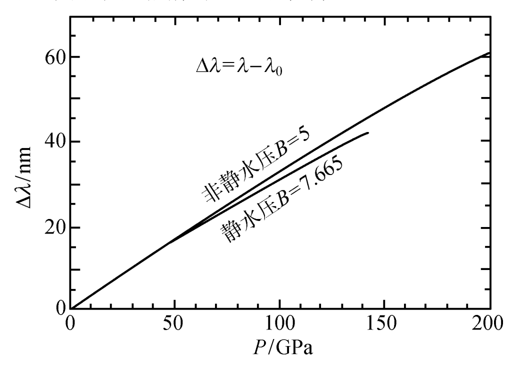


图3.53　非静水压和静水压红宝石R_1线红移与压力的关系

λ_0和λ分别是常压和压力P时室温下红宝石R_1线的波长

在高温高压条件下,用红宝石R_1线红移来测定压力时,必须考虑温度对红宝石R_1线频率的影响. 设常温常压下R_1线的频率为ν_{P_0,T_0},温度为T和压力为P时,R_1线的频率为$\nu_{P,T}$,两者的差值为$\Delta\nu_{P,T}$. 由于高温对R_1线的影响与压力的影响相同,亦属红移,故$\Delta\nu_{P,T}$可看作是压力效应与温度效应的综合结果,其数学表达式为

$$\Delta\nu_{P,T} = \nu_{P,T} - \nu_{P_0,T_0} = \Delta\nu_P + \Delta\nu_T + f(P,\ T) \tag{3.26}$$

式中 $\Delta\nu_P$ 为压力 P 产生的 R_1 线频率的位移，$\Delta\nu_T$ 为温度 T 所产生的 R_1 线频率的位移，$f(P,T)$ 则是一个与 $\Delta\nu_T$ 的压力依存性和 $\Delta\nu_P$ 的温度依存性有关的修正项. 在一般情况，$f(P,T)$ 可忽视不计[72]. 因此

$$\Delta\nu_P = \Delta\nu_{P,T} - \Delta\nu_T \tag{3.27}$$

由实验分别测定 $\Delta\nu_{P,T}$ 和 $\Delta\nu_T$，就可由 $\Delta\nu_P$ 确定样品温度为 T 时的压力 P.

§3.9　中 子 衍 射

与 X 射线衍射相比，中子衍射的主要特点是原子对中子散射能力与原子序的关系很小，同时是起伏的（见图 3.54）. 元素的中子相干散射长度见表 4.7，而原子对 X 射线的散射能力却随原子序的增加而平滑增加. 所以中子衍射适用于确定结构中存在重原子时轻原子的位置，以及区别在周期表中相邻原子所占据的位置. 中子另一有价值的性质是它的磁矩，它可适用于研究磁性材料的磁结构，提供磁性原子（过渡金属、稀土元素、锕系元素）的各种自旋有序、包括自旋取向平行（铁磁性）、反平行（反铁磁性）、倾斜、成圆锥状，成螺旋状等. 磁性原子的自旋有序可以与核的贡献重合在一起，也可以出现纯磁衍射峰，晶胞加大，形成超晶胞.

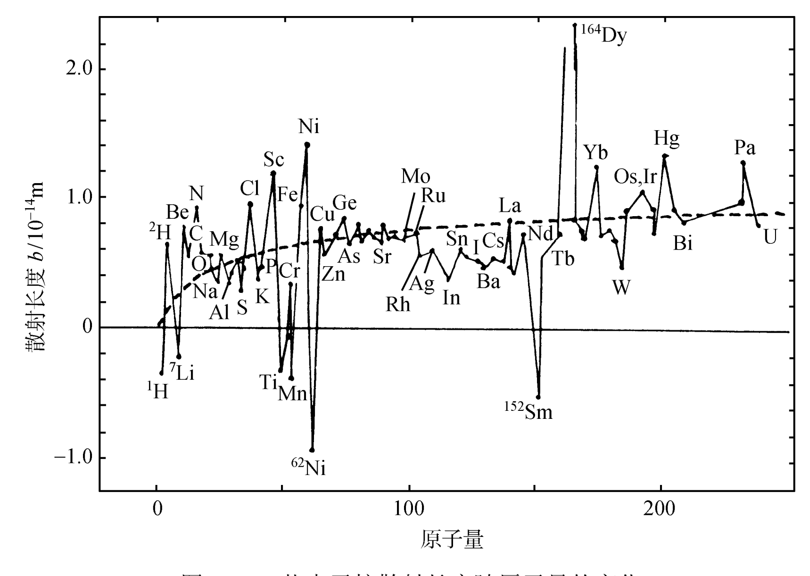


图 3.54　热中子核散射长度随原子量的变化

由于目前所能获得的中子束强度比 X 射线束要弱得多，所以中子衍射所需要的样品一般要比 X 射线衍射所需要的样品多. 对于中子衍射，单晶体的体积通常需要 20～100mm^3，而 X 射线衍射只需 0.1mm^3 或更少些. 对于高通量反应堆的中子束，样品的体积可适当减小. 由于生长大晶体存在实际困难，以及粉末法可消除

消光和磁畴结构的影响,许多影响衍射结果的系统效应,在粉末衍射法中可能不存在,或是因为各向同性比较容易处理,因此粉末衍射法在中子衍射结构分析工作中占有特别重要的地位.

中子衍射由于所用的试样足够多,试样可以不转动,同时大多数元素的中子吸收截面比 X 射线小 10^4 倍,试样周围可以有足够大的空间放置不同装置,适于进行特殊条件下,如高、低温、高压等的衍射实验.

3.9.1 固定波长的中子粉末衍射

图 3.55 示出的是固定波长中子粉末衍射实验装置的原理示意图. 从核反应堆(R)出来的热中子,被大块单晶体(M)所单色化. 中子波长通常选择在 1.0 ~ 2.5Å 范围. 入射到单色器晶体的发散度由 R 与 M 间准直光栏的发散度(α_1)确定. 单色光被粉末试样(S)散射,被绕试样旋转的探测器(D)所接受,通常用多个探测器在不同位置同时记录衍射强度. 例如,使用 36 个探测器,则在 2θ 为 180°的范围内收集数据,每个探测器只需旋转 5°,而后根据每个探测器的灵敏度加以归一化. M 与 S 之间的准直光栏确定了单色线束的发散度 α_2,S 与 D 之间的准直光栏确定试样反射线的发散度 α_3.

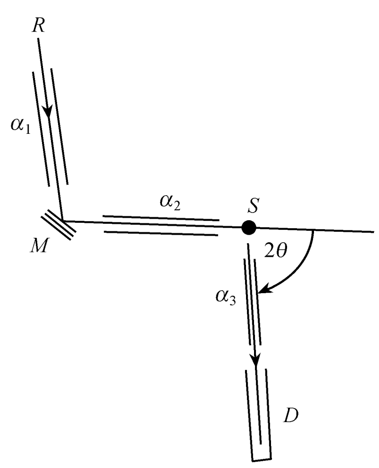


图 3.55 固定波长中子粉末衍射装置原理示意图
R. 反应堆; M. 单色器; S. 试样; D. 探测器

试样通常装在钒制的圆柱形管中,钒的相干散射振幅为 -0.05×10^{-12}cm[73],或用相干散射振幅接近于 0 的 Ti-Zr 固溶体合金(Ti 的相干散射振幅为 -0.33×10^{-12}cm,Zr 为 $+0.69\times10^{-12}$cm)[73]. 对于空气敏感的试样可封在石英管中. 为减小试样的择优取向,可在试样中渗入适量的 MgO 细粉.

3.9.2 固定散射角连续波长的中子衍射

通常有两种方法产生脉冲中子束. 第一种方法是连续波长的脉冲中子束在核裂变反应堆中用机械断续器控制. 第二种方法用电子线性加速器的热电子或质子同步加速器的质子打到重金属(如铀、钨等)的靶上,绝大部分能量转变为韧致辐射. 这是连续谱的 γ 射线. 它们与靶核相互作用,通过(γ, n)反应,产生连续波的脉冲中子流. 由于它的脉冲窄、强度大、中子能区宽,利用飞行时间技术, 可得到很高的能量分辨.

图 3.56 是飞行时间中子衍射装置的示意图. 脉冲中子束包括一个很宽的能

量(波长)范围. 探测器 D 安置在固定的散射角 2θ 位置,一般情况下,为提高分辨率,减少背底,提高信号/噪音比,探测器固定在背散射的位置.

不同波长的中子飞行到探测器的时间是不同的. 飞行时间 t 与波长 λ 和面间距 d 的关系为

$$t = \left(\frac{m_n l}{h}\right)\lambda = \left(\frac{2m_n l\sin\theta}{h}\right)d \tag{3.28}$$

式中 m_n 是中子质量,h 是普朗克常量,l 是飞行的总路程. 2θ 是固定的散射角,见图3.56. 所以,很容易从探测器记录到中子强度随时间 t 的变化关系,求得衍射强度随波长或面间距 d 的变化.

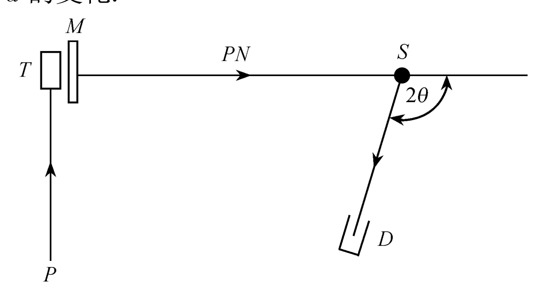


图3.56　固定散射角2θ飞行时间中子粉末衍射示意图

P. 粒子束; *T.* 重金属靶; *M.* 慢化器;
PN. 脉冲中子束; *S.* 试样; *D.* 探测器

参 考 文 献

[1] Klug H P, Alexander L E. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York: John Wiley & Sons, 1974. Chapters 4, 5

[2] Taylor A. X-ray Metallography, New York: John Wiley & Sons, 1961. Chapters 6

[3] Garrett C S. Massalski T B. Structure of Metals. 3rd Ed. , New York: McGraw-Hill, 1966. Chapters 6

[4] Kaeble E F (Ed). Handbook of X-ray. New York: McGraw-Hill, 1967. Chapters 3, 7, 8, 9, 14, 15

[5] Peiser H S, Rooksby H P, Wilson A J C. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. London: Institute of Physics, 1955. Chapters 3, 5, 6, 9, 10, 11

[6] Azaroff L V, Buerger M J. The Powder Method in X-ray Crystallography. New York: McGraw-Hill, 1958

[7] Guinier A. X-ray Crystallographic Technology (Transl. by Tipell T L.). London: Hilger & Watts, 1952. Chapters 4, 5, 6

[8] 许顺生. 金属 X 射线学,上海:上海科学技术出版社, 1962. 第八、九章

[9] Jenkins R, Snyder R L. Introduction to X-ray powder diffractometry. New York: John-wiley & INC., 1996

[10] 滕凤恩,王煜明,姜小龙主编. X 射线结构分析与材料性能表征. 北京:科学出版社, 1997,第三章

[11] Kratky O. Small Angle X-ray Scattering. Ed. by Bramberger H, New York: Gordon and Breach, 1967

[12] 梁敬魁. 相图与相结构,下册. 北京:科学出版社,1993. 第五章

[13] Henry N F M et al.. (Eds) International Tables for X-Ray Crystallography. Birmingham, Kynoch Press, 1974, vol. IV

[14] Short M A. Advances in X-ray Analysis, 1977(**20**): 565

[15] Bol W. J. Sci. Instrum., 1967(**44**): 736

[16] Hagg G. Rev. Sci. Instrum., 1947(**18**): 371

[17] Scott D L, Beu K E. Experimental Techniques for the Precise and Accurate Determination of Lattice Parameters by Film Powder Methods. USAEC, Report GAT-T-1305/oral, 1965

[18] 陆学善. 物理学报, 1980(**29**): 273

[19] Fankuchen I. Nature, 1937(**139**): 193; Phys. Rev., 1938(**53**): 910

[20] Lang A R. J. Sci. Instrum., 1956(**33**): 96

[21] Parrish W. Advances in X-ray Analysis, 1965(**8**): 118

[22] Gabriel A. Advances in X-ray Analysis, 1979(**22**): 255; and Rev. Sci. Instrum., 1977(**48**): 1303

[23] Wolfel E R. J. Appl. Cryst., 1983(**6**): 341

[24] Izumi T, Nucl. Inst. and Meth., 1977(**177**): 405

[25] Cork C et al.. Acta Cryst. A, 1975(**31**): 702

[26] Arndt U W, Wills B T M. Single Crystal Diffractometory. Cambridge University Press, 1966. Chapter 4

[27] Giesson B C, Gorden G E. Science, 1968(**159**): 973; Nerelco Rep., 1970, **17**(2): 17

[28] Bish D L et al.. Powder Diffraction, 1989(**4**): 137; Drever J I, Fitzgerald R W. Mater. Res. Bull., 1970(**5**): 101

[29] Kelliher W C, Maddox W G. Advances in X-ray Analysis, 1988(**31**): 439

[30] Taylor J, Parrish W. Rev. Sci. Instrum., 1955(**26**):367

[31] Johann H H. Z. Phys., 1931(**69**): 185

[32] Warren B E. Rev. Sci. Instrum., 1950(**21**): 102

[33] Johansson T. Z. Phys., 1933(**82**): 507

[34] 郭常霖. 物理学报,1980(**29**): 1217;物理,1981(**10**): 482

[35] de-Wolff P M. Appl. Sci. Res. B, 1948(**1**): 119

[36] Hofmann E G, Jagodzinski H. Z. Metall., 1955(**9**): 601

[37] Hellner E. Z. Kristallogr., 1954(**106**): 122

[38] Sas W H, de Wolff. P M. Acta Crystallogr. , 1966(**21**): 826

[39] Финкель В А. Высокотемпературная рентгенография металлов. Москва: Металлургия, 1968

[40] Goldschmidt H L, Cunnigham J. J. Sci. Instrum. , 1950(**27**): 177; High-Temperature X-ray Diffraction Techniques. Pittsburgh, IUCr. 1964

[41] Matsuyama E. J. Sci. Instrum. , 1955(**32**): 229

[42] Edwards J W, Speiser R, Johnston H L. Rev. Sci. Instrum. , 1949(**20**): 343

[43] Revcolevschi A, Hubert J, Collongues R. C. R. Acad. Sci. ,Ser. C, 1969(**269**): 265

[44] Aruja E, Welch J H, Gutt W. J. Sci. Instrum. , 1959(**36**): 16

[45] Gutt W. J. Sci. Instrum. , 1964(**41**): 393

[46] Johnson W. J. Sci. Instrum. , 1961(**38**): 373

[47] Francombe M H. J. Sci. Instrum. , 1957(**34**): 35

[48] Cohn W M. Phys. Rev. , 1933(**44**): 326

[49] Jacobs R B. Phys. Rev. , 1938(**54**): 325

[50] Jamieson J C. Progress in Very High Pressure Research: Proceedings of an International Conference. (Eds.) by Bundy F P et al. , New York, 1960: 10

[51] Peimarini G J, Weir C E J. Res. Natl. Bur. Stand. ,Sect. A, 1962(**66**): 325

[52] Merrill L, Bassett W A. Rev. Sci. Instrum. , 1974(**45**): 290

[53] Bell P M, Mao H K. High Pressure Research: Applications in Geophysics, Eds. by Manghnani M H, Akimoto S. New York: Acad. Press, 1977, 509

[54] 徐济安,毛河光, Bell P. 物理学报,1989(**36**): 501

[55] Vohra Y K et al. . Phys. Rev. Lett. , 1986(**56**): 1944

[56] Duclos S J et al. . Phys. Rev. Lett. , 1987(**58**): 775

[57] 胡静竹,唐汝明,徐济安. 物理学报,1980(**29**): 1351

[58] 车荣钲等. 物理,1984(**13**): 559

[59] 车荣钲,唐汝明,俞立志. 第三届全国高压学术讨论会文集. 长春,吉林大学出版社,1987,221

[60] 王莉君等. 高压物理学报,1988(**2**): 335

[61] Barnett J D, Hall H T. Rev. Sci. Instrum. , 1964(**35**): 175

[62] Freud P J, Sclar C B. Rev. Sci. Instrum. , 1969(**40**): 434

[63] Freud P J, Lamori P N. Trans. Amer. Crystallogr. Assoc. , 1969(**5**): 155

[64] Baublitz M A et al. . Rev. Sci. Instrum. , 1981(**52**): 1616

[65] Decker D L. J. Appl. Phys. , 1971(**42**): 3239

[66] Gray D E. Amer. Institute of Physics Handbook. 3rd Ed. , New York: McGraw Hill, 1972, 4.99 ~4.104

[67] Barnett J D, Block S, Piermarini G J. Rev. Sci. Instrum. , 1975(**44**): 1

[68] Piermarini G J, Block S, Barnett J D et al. . J. Appl. Phys. , 1975(**46**): 2774

[69] Mao H K, Bell P M. J. Appl. Phys. , 1978(**49**): 3276

[70] Javaraman A. Rev. Sci. Instrum., 1986(**57**): 1013

[71] Mao H K. Simple Molecular System at Very High Density. Eds. by Polian A et al., Washington: Plenum Publ. Corp., 1989, 221

[72] Wunder S L, Schoen P E. J. Appl. Phys., 1981(**52**): 3772

[73] Henry N F M et al. (Eds.). International Tables for X-ray Crystallography. Birmingham, Kgnoch Press, 1962 Vol. Ⅲ

第四章　粉末衍射法的峰形、位置和强度

X 射线粉末衍射提供微观结构信息的有衍射峰形、衍射位置和衍射强度. 衍射峰形主要用于里特沃尔德(Rietveld)法晶体结构的修正和研究晶体不完整性,例如应变、缺陷、畸变,以及晶粒度的测量等. 衍射位置的准确测定为衍射图谱的指标化以及晶体点阵常数的测量,即可提供单胞的形状和大小. 衍射强度是测定晶体结构中原子位置的主要依据. 关于 X 射线粉末衍射的峰形、位置和强度已有许多专著论述,例如参考文献[1 ~12],本章仅就其有关实际应用方面,加以简要概述.

§4.1　衍射线峰形

4.1.1　衍射线宽的来由

对于理想完整的晶体,如果在仪器的几何系统完全准直、没有发散的情况下使用纯单色波长,则衍射强度只发生在准确的布拉格角 θ_B 位置,其他位置无衍射强度. 然而在实际情况下,必然存在晶体本征的衍射宽度,仪器的几何宽度,以及由于波长不完全单色所产生的衍射宽度等,在相应于布拉格角 θ_B 附近也就会有衍射强度. 因此无论是照相法,还是衍射仪法,对于不同完整性的晶体,使用不同的仪器设备和实验条件,都将会有不同的峰形. 以衍射仪为例,目前常用的衍射仪是按准聚焦几何原理设计的布拉格-布伦塔诺型衍射仪,用计数器记录粉末衍射线的形状、强度和位置. 由于衍射仪的几何性质,衍射线的形状和位置偏离理想状态,使得实际测得衍射线宽化,峰形或多或少的不对称以及衍射角偏离理想的布拉格角. 衍射的峰形 $g(\varepsilon)$ 是各种因素的卷积,影响峰形的因素包括:X 射线源的强度分布 g_{I},平面样品表面偏离衍射仪的聚焦圆 g_{II},X 射线垂直方向的发散度 g_{III},X 射线对试样的穿透而偏离理想位置 g_{IV},接受光栏具有一定的宽度 g_{V} 和仪器系统不准直 g_{VI} 等

$$g(\varepsilon) = g_{\mathrm{I}} \frown g_{\mathrm{II}} \frown g_{\mathrm{III}} \frown g_{\mathrm{IV}} \frown g_{\mathrm{V}} \frown g_{\mathrm{VI}} \tag{4.1}$$

在 $2\theta = 24°$,试样线吸收系数 $\mu = 34\mathrm{cm}^{-1}$,衍射仪半径 $R = 17\mathrm{cm}$ 的条件下,低分辨率和高分辨率的 6 种因素对衍射峰形的影响[13]结果见图 4.1.

4.1.2　衍射线的峰形函数

由于粉末衍射使用的辐射源不同(X 射线、同步辐射、中子源……),对于不同

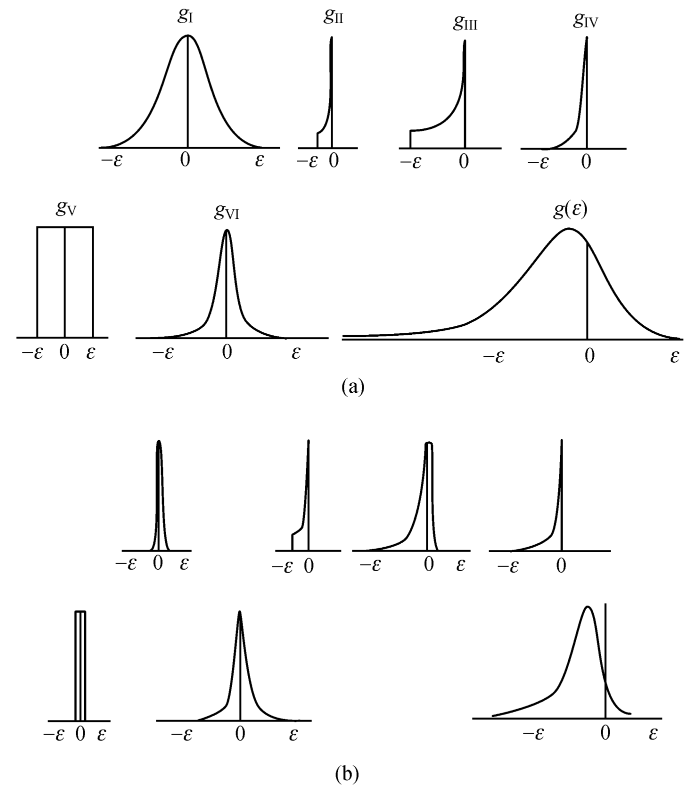


图 4.1 影响衍射仪衍射峰形的 6 种仪器权重函数

(a) 低分辨几何衍射仪;(b) 高分辨几何衍射仪. 计算条件:$2\theta=24°$, $\mu=34\mathrm{cm}^{-1}$;$R=17\mathrm{cm}$. g_{I} 为光源,g_{II} 为平面试样偏离聚焦圆;g_{III} 为轴向发散;g_{IV} 为样品被穿透;g_{V} 为接收狭缝;g_{VI} 为错调;$g(\varepsilon)$ 为最终峰形

完整性的晶体,使用不同的衍射几何(德拜-谢乐法, 布拉格-布伦塔诺准聚焦衍射法,吉尼尔聚焦法……),不同的实验设备和具体的测试条件以及仪器的调整等因素都对衍射线峰形有影响,因此衍射峰形对于不同的实验是各不相同的. 许多学者对这个问题进行了探讨,为使计算结果与实验观察值相符合,其中有的用几种函数的卷积来拟合. 用多种函数进行拟合,虽然可以获得满意的拟合结果,但是如果超出了实验的误差范围,则这种拟合也就没有意义了. 目前常用来描述衍射峰形的有如下几种函数.

(1) 高斯(Gaussian)函数[14,15]适用于中子衍射和同步辐射源.

$$Y_i = A_{\mathrm{G}}\exp[-C_{\mathrm{G}}x^2]$$

式中 $C_{\mathrm{G}}=4\ln2/H^2$, $A_{\mathrm{G}}=2I\sqrt{\ln2}/\sqrt{\pi}H$, Y_i 为经背底修正后,在 $2\theta_i$ 处的衍射强度

$$Y_i=\frac{2I}{H}\sqrt{\frac{\ln2}{\pi}}\exp\left[-\frac{4\ln2}{H^2}\cdot x^2\right] \tag{4.2}$$

式中 I 为该衍射线的积分强度，$x=2\theta_i-2\theta_B$，其中 θ_B 为衍射线的布拉格衍射角的计算值，H 为衍射线的半高宽.

（2）洛伦兹(Lorentzian)函数[16,17]

$$Y_i = A_L[1+C_L x^2]^{-1},\quad C_L = 4/H^2,\quad A_L = 2I/\pi H,$$

$$Y_i = \frac{2I}{\pi H}\left[1+\frac{4}{H^2}x^2\right]^{-1} \tag{4.3}$$

（3）改进的洛伦兹(modified Lorentzian)函数[18]

$$Y_i = A_M[1+C_M x^2]^{-2},\quad C_M = 4(\sqrt{2}-1)/H^2,$$

$$A_M = 4I(\sqrt{2}-1)^{1/2}/\pi H,$$

$$Y_i = \frac{4I(\sqrt{2}-1)^{1/2}}{\pi H}\left[1+\frac{4(\sqrt{2}-1)}{H^2}x^2\right]^{-2} \tag{4.4}$$

（4）居间的洛伦兹(intermediate Lorentzian)函数[19]

$$Y_i = A_I[1+C_I x^2]^{-1.5},\quad C_I = 4(2^{2/3}-1)/H^2,$$

$$A_I = (2^{2/3}-1)^{1/2}I/H,$$

$$Y_i = \frac{(2^{2/3}-1)^{1/2}I}{H}\left[1+\frac{4(2^{2/3}-1)x^2}{H^2}\right]^{-1.5} \tag{4.5}$$

（5）沃伊格特(Voigt)函数[20]

沃伊格特函数是 m 个洛伦兹函数和 n 个高斯函数的卷积

$$Y_i = A_V\int_{-\infty}^{\infty} mL(u)nG(x-u)\mathrm{d}u \tag{4.6}$$

式中 L 为洛伦兹函数，G 为高斯函数. 式(4.6)经傅里叶变换和反变换，化简后得

$$Y_i = Re\left\{A_V\frac{\omega[\pi^{1/2}x/\beta_G+ik]}{\exp(k^2)\mathrm{erfc}(k)}\right\} \tag{4.7}$$

式中 $k=\beta_L\sqrt{\pi}\beta_G$，$\beta$ 为衍射峰面积与衍射峰峰值的比值，即积分宽度. 下标 L 与 G 分别表示洛伦兹峰形和高斯峰形.

当 $H/\beta=0.9395$，$k=0$ 时，沃伊格特函数成为高斯函数. 当 $H/\beta=0.6366$，当 $k\to\infty$ 时，则趋近于洛伦兹函数. 可以分别用高斯函数或洛伦兹函数来处理衍射峰形. 当 H/β 和 k 居间值时，根据衍射峰的半高宽 H 与 β 值，从沃伊格特函数表(见表4.1)可以找到相应的 k 和 β_G 值，必要时还可求得 β_L 值，按式(4.7)峰形函数计算衍射峰.

（6）赝-沃伊格特(pseudo-Voigt)函数[21]

$$Y_i = A_{PV}[\eta L+(1-\eta)G] \tag{4.8}$$

式中 L，G 分别为洛伦兹和高斯函数，η 为洛伦兹函数所占分数.

表 4.1 沃伊格特函数的 H/β,k 和 β_G/β 值

H/β	k	β_G/β	H/β	k	β_G/β
0.9395	0.0	1.0000	0.6682	2.0	0.2554
0.8977	0.1	0.8965	0.6658	2.1	0.2451
0.8628	0.2	0.8090	0.6636	2.2	0.2356
0.8326	0.3	0.7346	0.6617	2.3	0.2267
0.8079	0.4	0.6708	0.6600	2.4	0.2185
0.7866	0.5	0.6157	0.6585	2.5	0.2108
0.7681	0.6	0.5678	0.6570	2.6	0.2036
0.7530	0.7	0.5259	0.6557	2.7	0.1969
0.7397	0.8	0.4891	0.6546	2.8	0.1905
0.7282	0.9	0.4565	0.6535	2.9	0.1846
0.7184	1.0	0.4276	0.6525	3.0	0.1790
0.7099	1.1	0.4017	0.6516	3.1	0.1737
0.7026	1.2	0.3785	0.6507	3.2	0.1687
0.6961	1.3	0.3576	0.6499	3.3	0.1640
0.6903	1.4	0.3387	0.6492	3.4	0.1595
0.6854	1.5	0.3216	0.6486	3.5	0.1553
0.6812	1.6	0.3060	0.6480	3.6	0.1513
0.6774	1.7	0.2917	0.6474	3.7	0.1474
0.6740	1.8	0.2786	0.6469	3.8	0.1438
0.6709	1.9	0.2665	0.6464	3.9	0.1403

(7) 皮尔森Ⅶ(Pearson Ⅶ)函数[21,22]

$$Y_i = A_P(a,m)[1 + x^2/ma^2]^{-m} \tag{4.9}$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} Y(x)\mathrm{d}x = 1$$

$$A_P(a,m) = \frac{1}{\sqrt{\pi}ma}\frac{\Gamma(m)}{\Gamma\left(m-\frac{1}{2}\right)} \tag{4.10}$$

式中,a,m 为可调节常数,m 可从 1 至∞.

艾米瑞兹(Immirizi)[23]推得

$$Y_i = \frac{2I\Gamma(m)}{\sqrt{\pi}\Gamma\left(m-\frac{1}{2}\right)H}\sqrt{2^{1/m}-1}\left[1+\frac{4x^2(2^{1/m}-1)}{H^2}\right]^{-m} \tag{4.11}$$

当可调节常数 $m=1$ 时为洛伦兹函数,$m=2$ 时为变形洛伦兹函数,$m=\infty$ 时为高斯函数.

(8) 余弦-洛伦兹(cosine-Lorentzian)函数[21]

$$Y_i = A_{CL}L\cos^n\pi(x-\delta) \tag{4.12}$$

(9) 学生型函数[21]

$$Y_i = A_{ST}[1 + |2x|^{f(\theta)}]^{-1} \tag{4.13a}$$

式(4.13a)适用于低角度.

$$Y_i = A_{ST}[1 + \alpha |x|^{g(\theta)}]^{-1} \tag{4.13b}$$

式(4.13b)适用于高角度. 式中$f(\theta)$和$g(\theta)$为θ的线性函数.

(10) 改进的汤普逊-库克-阿斯廷斯赝-沃伊格特(modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt,'Mod-TCHpV')函数

$$TCHZ = \eta L + (1-\eta)G$$

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3, \quad q = H_L/H$$

$$H = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5)^{0.2}$$

$$A = 2.69269, \quad B = 2.42843, \quad C = 4.47163, \quad D = 0.07842$$

$$H_G = (U\tan^2\theta + V\tan\theta + W + Z/\cos^2\theta)^{1/2}$$

$$H_L = X\tan\theta + Y/\cos\theta \tag{4.14}$$

U、V、W、X、Y、Z为可修正的变量.

利用上述任一函数拟合衍射峰形都必须扣除衍射背底的影响. 在中子衍射的情况下,试样本征衍射线宽,仪器的几何宽度,辐射谱的分布,单色器的完整性等的卷积形成比较严格的高斯函数峰形. 但对于X射线衍射,对于不同的实际条件则不相同. 上面所列举的10种衍射峰形函数则是不同作者在自己特定的实验与试样的条件下,比较不同峰形函数修正结果所得出的相应峰形函数. 杨格(R. A. Young)[21]对$Ca_5(PO_4)_3F$,ZnO,Al_2O_3,MgO,Fe_2O_3和SiO_2等6种试样进行里特沃尔德(Rietveld)法修正,比较了高斯,洛伦兹,改进洛伦兹,居间洛伦兹,皮尔森Ⅶ,赝-沃伊格特函数与实验衍射峰形的符合程度. 拟合结果表明,高斯函数拟合最差,皮尔森Ⅶ函数符合最好. 结果还表明,不同峰形函数对结构中原子参数影响不大,对温度参数却有影响. 因此认为洛伦兹和高斯函数之间的某种形式的组合可能是峰形的正确描述,建议对皮尔森Ⅶ,沃伊格特和赝-沃伊格特函数要给予重视,因为这些函数是洛伦兹函数和高斯函数的某种组合. 皮尔森Ⅶ函数中的m值可作为最小二乘方法参数予以修正,它不同于洛伦兹和高斯函数.

4.1.3　衍射线的不对称函数

上面所列举的十种描述衍射线峰形的函数,在衍射峰最大值的两边都是对称的. 但由于仪器垂直方向发散度(使用有一定高度的光栏和试样),以及仪器衍射像差的存在,特别是在非常低或非常高的衍射角,其衍射峰形表现出不对称性. 通常用一个不对称函数乘到峰形函数中去的办法来处理.

不对称函数AS为

$$AS = 1 - ps(2\theta_i - 2\theta_B)^2\cot\theta_B \tag{4.15}$$

式中p是不对称参数,$s=1,0$,或-1,相应于$(2\theta_i - 2\theta_B)$是正值,0或负值. 对于表

达不对称峰形,除了用不对称参数外,还可以把衍射峰形分成两部分,$\theta \leqslant \theta_B$ 和 $\theta \geqslant \theta_B$,用不同半高宽的洛伦兹函数或其他函数来表征[24],也可以用高斯函数和洛伦兹函数的卷积来表示不对称的衍射峰形[25].

4.1.4 衍射线的峰宽函数

粉末衍射线随衍射角的增加而宽化,为了使所用的峰形函数能够适用于整个衍射角度范围,除了考虑峰形的不对称性外,还必须考虑衍射峰形的半高宽度(FWHM)随衍射角 θ 的变化.

(1) 根据凯格莱蒂(Caglioti)等人[26]的推导,半高宽 H 是 tgθ 的二次函数

$$H^2 = U_1 \tan^2\theta + V_1 \tan\theta + W_1 \tag{4.16}$$

由于该作者忽略了试样的本征宽度,把 U_1, V_1, W 当作常数. 但实际上半高宽参数 U_1, V_1, W_1 与试样性质有关,不能只作为仪器参数来处理. 因此,在修正结构的工作中,通常把 U_1, V_1, W_1 作为可调的变量进行处理. 中子衍射,吉尼尔-汉格(Guinier-Hägg)照相法[18],Cu$K\alpha$ 双线法[27]等都是用式(4.16)表达半高宽与衍射角 θ 的关系.

(2) 杨格(R. A. Young)[21]等认为凯格莱蒂所推导的半高宽与衍射角的关系是对中子衍射推导的,对 X 射线不一定适用. 杨格等建议用下式表示半高宽 H 与衍射角的关系,可以获得好的结果,而且修正时更稳定

$$H^2 = U_2(\tan\theta - 0.6)^2 + V_2(\tan\theta - 0.6) + W_2 \tag{4.17}$$

(3) 卡哈坦格(Khattak)等人[19]把 Si 作为标准样品,用 Cu$K\beta$ 辐射,衍射仪收集衍射数据,观察到半高宽 H 与 tanθ 存在简单的关系

$$H^2 = V_3 \tan\theta + W_3 \tag{4.18}$$

(4) 格莱齐尔(Glazer)等人[15]利用同步辐射源连续谱得出半高宽 H 与辐射能量 E 呈直线关系.

$$H = V_4 E + W_4 \tag{4.19}$$

在半高宽与衍射角关系式中 U, V, W 为峰的半高宽参数. 衍射线的半高宽不仅中子衍射与 X 射线衍射有区别,即使都是 X 射线衍射,其表达式与仪器的几何条件也有关系,例如,辐射源的性质,收集衍射数据设备的不同(吉尼尔相机或衍射仪),单色器的质量等. 同时微细晶粒和晶体不完整性的试样所产生的宽化,以及样品的晶体学方向等都与衍射线的半高宽有关.

不同半高宽与衍射角关系式(4.16)~式(4.19)中的 U, V, W 的初始近似值可通过测量若干个不同衍射角度单峰的半高宽 H 后,通过上述衍射线半高宽与衍射角的关系式作最小二乘法拟合求得.

对于同步辐射收集的衍射数据,其衍射峰形符合高斯函数,离开衍射峰值,衍射强度很快下降,在离开峰值 $\pm 1.5H$ 的位置,其衍射强度只有峰值的 0.2%. 因

此,对于服从高斯函数的峰形,把衍射峰只扩展到离峰值 $\pm 1.5H$,不会引进大的误差. 但是,对于普通 X 射线源,衍射强度降低得没那么快,必须将其范围延伸. 当适当扩大衍射峰范围至 $\pm 2 \sim 3H$ 时,对于应用上述式(4.16)和式(4.17)的半高宽关系式都不会引进明显的误差.

§4.2　衍射位置表示法

通常所用的 X 射线源,由于特征辐射具有一定的波长范围,其辐射相对半高宽 $\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ 大于 2×10^{-4},以及试样的不完整性和衍射仪的几何条件等[28,29]原因,粉末衍射的衍射线具有一定的宽度和相应的峰形分布. 如何从衍射峰形中选择其布拉格衍射角 θ,这对准确测量晶体的点阵常数以及晶体结构的测定和修正都是十分重要的. 虽然 X 射线特征辐射相对半高宽超出点阵常数精确测量的范围,由于特征 X 射线源的频谱分布是已知的,所以原则上是可以从衍射线的峰形分布情况来挑选相当于某一衍射角 θ 的波长. 用衍射仪记录衍射线或用计算机化的显微光度计扫描照片,都能够比较方便地获得精确的衍射线峰形分布. 在实际工作中,用来表示衍射角 θ 的有 3 种形式:相应于衍射线强度的最大值 θ_m,相应于衍射线强度分布的重心 θ_c 和相应于衍射线积分强度的中心 θ_i. 早期在照相法中通常所应用的是光谱强度最大的波长 λ_m 与相应的衍射角 θ_m.

4.2.1　衍射线峰值位置 θ_m

衍射强度的分布在接近衍射线峰值位置时,衍射强度随角度的变化是比较缓慢的,特别是对点阵常数测量具有重要意义的高角度半高宽较大的衍射线, 例如,对于半高宽为 30′的衍射线,如果衍射峰形分布符合高斯函数,则离开强度最大值 1′处,其衍射强度降低仅 0.3%,与较好衍射仪测量衍射强度的精确度相当. 因此,靠衍射强度记录的最大值所相应的 θ 角作为衍射线峰值位置 θ_m 是不精确的.

为了准确确定 θ_m 值,一般说来,根据衍射线峰形分布,在衍射强度最大值的 50% ~95% 范围,扣除衍射背底后,在峰值两边取强度相等点的连线的中点,虽然强度相等值中心连线的函数是未知的,但一般说来接近于直线(对于对称型或三角型的衍射曲线,则是严格的直线). 所以把这些中点线连接起来,外推到与衍射曲线相交,其相应的角度即为衍射线峰值位置 θ_m,如图 4.2 所示.

4.2.2　衍射线重心位置 θ_c

θ_c 是整个衍射曲线重心所相应的衍射角,由于它是依靠整个衍射曲线来确定,因而具有较高的准确性. 同时 θ_c 便于计算衍射仪系统误差的校正值,所以在

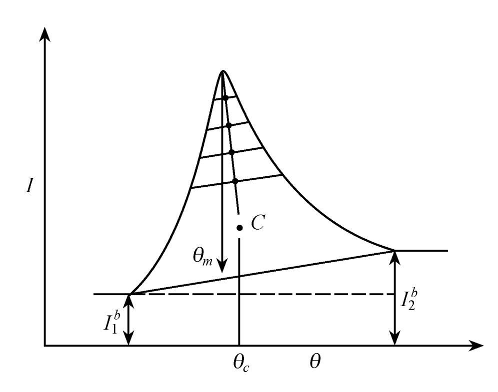


图 4.2　衍射线峰值 θ_m 与重心位置 θ_c 的确定方法示意图

精确点阵常数的测量工作中，θ_c 具有比较重要的意义. 在实验中测定衍射线重心的困难在于衍射背底不好选定，因为衍射峰在接近背底时，衍射强度降低得很慢. 但一些作者在实际工作中认为，如果取背底以上的某一水平为背底，也不会引起很大的误差. θ_c 可用下式表示：

$$\theta_c = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \theta I(\theta)\,\mathrm{d}\theta}{\int_{-\infty}^{\infty} I(\theta)\,\mathrm{d}\theta} \simeq \frac{\sum_{k=1}^{n} I_k h_k \theta_k}{\sum_{k=1}^{n} I_k h_k}$$

$$= \frac{\sum_{k=1}^{n} I_k^o h_k \theta_k - \sum_{k=1}^{n} I_k^b h_k \theta_k}{\sum_{k=1}^{n} I_k^o h_k - \sum_{k=1}^{n} I_k^b h_k} \tag{4.20}$$

式中 I_k 为在衍射角 θ_k 位置的衍射强度，I_k^o 为在衍射角 θ_k 位置，包括背底在内的实际记录强度，I_k^b 为在衍射角 θ_k 位置的背底强度，h_k 为试样移动的角度，在阶梯扫描记录时为步宽.

4.2.3　衍射线的积分强度中心位置 θ_i

衍射线的积分中心就是把衍射峰形分布分为两个相等的面积；平分两个相等面积的垂直线所相应的角度作为衍射角 θ_i，这种位置可以用微分探头自动确定，微分探头是由两个用渗透隔膜分开的盖革-米勒管所组成，各个探头的脉冲分别经放大、整形、积分，而后进入带有零点指示仪的微分线路，如图 4.3 所示. 零点指示仪可以指示渗透隔膜两边的记数率差，指示仪的指示为零时的探头位置即为所相应的 θ_i.

用积分中心相应衍射角 θ_i 的优点在于无需强度稳定的入射 X 射线源，其缺点是微分探头的记录包括了衍射背底，因而对于不均匀的背底，特别是微弱的衍射线，θ_i 的确定可能产生较大的误差.

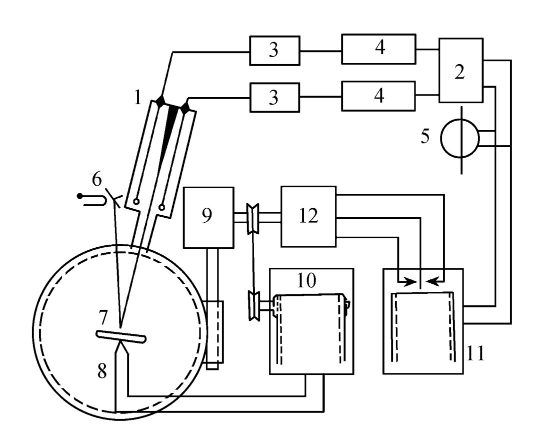


图 4.3　自动确定衍射线积分中心位置设备示意图

1. 带隔板的微分探测器;2. 微分单元;3. 前置放大器;4. 积分单元;
5. 零点指示器;6. X 射线源;7. 试样;8. 热电偶;9. 减速齿轮;
10. 电子自动记录仪;11. 电子控制电位器;12. 可逆马达

表示衍射角位置的 3 种方法:θ_m,θ_c,θ_i,其中 θ_i 不太被常用. 由于 θ_m 的确定比较简单、直观,早期的工作大部分用 θ_m 表示. 随着电子计算机的普遍使用以及准确工作的要求,用 θ_c 来表示亦被逐渐接受.

§4.3　X 射线衍射强度

X 射线粉末衍射线的强度,是测定物质晶体结构的主要实验依据. 由于实际晶体不具有理想的完整性,同时入射 X 射线也不可能完全平行和单色,因此测量晶体某一(hkl)晶面的某一位置时的衍射强度对于晶体结构的测定未必有意义. 对于多晶衍射,通常所测量的是某一衍射面(hkl)的积分衍射强度 I_Σ . 对于取向完全混乱的粉末试样,其衍射峰形如图 4.4 所示.

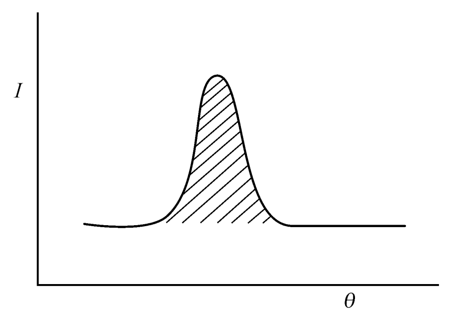


图 4.4　粉末衍射峰形示意图,阴影线部分为积分强度

图 4.4 中所示的阴影线部分表示积分强度. 对于细粉末试样,晶体的初级消光

和次级消光效应可以不考虑. 积分强度 I_Σ 与入射 X 射线强度 I_0、洛伦兹偏振因数(或称角因数)L_P、多重性因数 M、温度因数 e^{-2M}、原子散射因数 f、结构因数 F、吸收因数 $A(\theta)$[$A^*(\theta)$ 为 $A(\theta)$ 的倒数]以及择优取向因数(PO)等有关[1~11],其表达式为

$$I_\Sigma = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{32\pi R m_0^2 c^4} I_0 v \cdot M \cdot L_p \cdot F^2 \cdot e^{-2M} \cdot A^*(\theta) \cdot (PO) \qquad (4.21a)$$

式中 N 为单位体积(cm^3)内的晶胞数,v 为受 X 射线照射的试样体积(cm^3),λ 为入射线波长,R 为照相机(或衍射仪)半径,e,m_0,c 分别为电子的电荷、质量和光速($e=4.80296\times10^{-10}$静电单位,$m_0=9.10904\times10^{-28}$g,$c=2.997925\times10^{10}$cm/s).

令 $K=\dfrac{N^2 e^4 \lambda^3}{32\pi R m_0^2 c^4} I_0 v$,在同一实验条件下 K 为常数,衍射的相对积分强度 I 的表达式为

$$I = M \cdot L_P \cdot F^2 \cdot e^{-2M} \cdot A^*(\theta) \cdot (PO) \qquad (4.21b)$$

4.3.1　洛伦兹偏振因数

由于偏振因数和洛伦兹因数对衍射线强度的影响都是随着衍射角而变化,因此把这两种因数联合在一起考虑,亦称角因数.

1. 偏振因数

(1) 非偏振辐射的偏振因数. 当一束非偏振(普通 X 射线管所产生的特征辐射是非偏振的)的入射 X 射线,与晶体构成入射角为 θ,见图 4.5 所示.

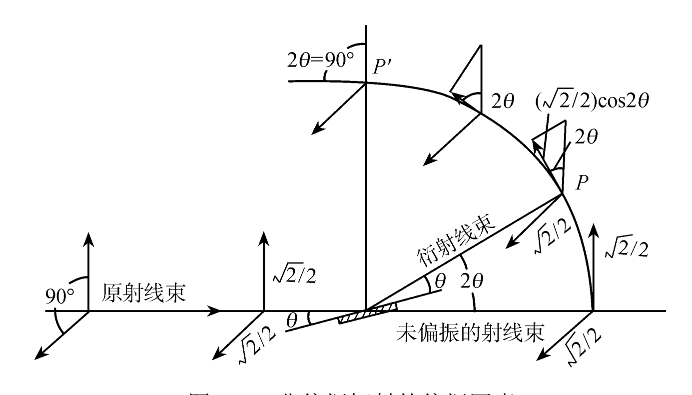


图 4.5　非偏振辐射的偏振因素

从图 4.5 可见,在入射 X 射线中,其电向量在垂直于此射线束的所有方向上振动,可以把任意取向的电向量分解为两个相互垂直且相等的单位向量,两个向量的振幅与$\sqrt{2}/2$ 成正比. 但是经晶体衍射后,其衍射线束就被偏振,例如图中的 P 点,这时只有水平分量仍完全有效地起作用,但是由于振动着的电子在平行于它们

振动方向上不辐射能量,因而垂直分量减小,在 P 点垂直方向的有效分量为 $\frac{\sqrt{2}}{2}\cos 2\theta$. 当 $2\theta=90°$,到达 P' 点的衍射线束,其垂直向量的有效分量为0,这时只有水平分量起作用,衍射线强度与这些向量的振幅的平方成正比,因此偏振因数为

$$\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)^2+\left[\left(\frac{\sqrt{2}}{2}\right)\cos 2\theta\right]^2=\frac{1}{2}+\frac{1}{2}\cos^2 2\theta=\frac{1}{2}(1+\cos^2 2\theta) \quad (4.22)$$

任何 X 射线衍射方法,入射线为非偏振辐射时,其偏振因数都是相同的,均等于 $\frac{1}{2}(1+\cos^2 2\theta)$.

(2) 偏振辐射的偏振因数. 当入射的 X 射线经晶体单色器单色化后为偏振辐射,其偏振因数与非偏振的入射线不同,同时与所用的实验装置有关. 如吉尼尔型粉末衍射单色聚焦照相几何,入射到样品上的 X 射线即为单色偏振辐射,其偏振因数为

$$(1+\cos^2 2\theta_M\cos^2 2\theta)/(1+\cos^2 2\theta_M) \quad (4.23)$$

式中 θ_M 为单色器晶体的布拉格衍射角.

2. 洛伦兹因数　由于入射 X 射线一般说来并非严格平行,或多或少有些发散. 同时,未经完整晶体单色化的辐射,也不是严格单色的,这些性质与施于晶体的任何运动合在一起,为晶面提供反射的机会. 洛伦兹因数随衍射角而变化,对于不同的照相方法,洛伦兹因数是不相同的.

(1) 多色辐射的劳厄法的洛伦兹因数为 $1/\sin^2\theta$.

(2) 粉末衍射法(平板状或圆柱状照相)的洛伦兹因数为 $1/\sin 2\theta\sin\theta=1/2\sin^2\theta\cos\theta$.

(3) 周转或回摆照相法的洛伦兹因数为 $1/\sin\theta\cos\theta$.

不同照相法的洛伦兹偏振因数见表 4.2.

表 4.2　洛伦兹偏振因数 L_P

照相法	粉末照相法	劳厄照相法	周转或回摆照相法
非偏振入射线	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{4\sin^2\theta\cos\theta}$	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta}$	$\frac{1+\cos^2 2\theta}{2\sin\theta\cos\theta}$
单色偏振入射线	$\frac{1+\cos^2 2\theta_M\cos^2 2\theta}{2\sin^2\theta\cos\theta(1+\cos^2 2\theta_M)}$	—	$\frac{1+\cos^2 2\theta_M\cos^2 2\theta}{\sin\theta\cos\theta(1+\cos^2 2\theta_M)}$

4.3.2　多重性因数

在粉末衍射花样中,由具有相同面间距 d 的同一晶形各晶面族反射的衍射线

重叠在底片的一个衍射线环上,其衍射强度相互叠加. 例如,在立方晶系中$\{hhh\}$晶形具有相同面间距 d 值的八个晶面:(hhh),$(\bar{h}\,\bar{h}\,\bar{h})$,$(h\ h\ \bar{h})$,$(\bar{h}\ \bar{h}\ h)$,$(h\bar{h}h)$,$(\bar{h}h\bar{h})$,$(\bar{h}hh)$,$(h\ \bar{h}\ \bar{h})$,衍射在同一位置. 衍射线的强度比假设只有$(hhh)$一个晶面反射时大 8 倍,即其多重性因数为 8. 而$\{h00\}$晶形则只有 6 种晶面族:$(h00)$,$(\bar{h}00)$,$(0h0)$,$(0\bar{h}0)$,$(00h)$,$(00\bar{h})$,其多重性因数为 6. 因此,$\{hhh\}$晶形比$\{h00\}$晶形反射概率大,其比率为 4∶3. 对于 32 种结晶类型的所有晶形,粉末衍射法的多重性因数列于表 4.3 中.

表 4.3　粉末法的多重性因数 M

对称性[1]	反射类型和多重性因数[2]						
立方系	(hkl)	(hhl)	$(hk0)$	$(hh0)$	(hhh)	$(h00)$	
O_h, O, T_d	48	24	24	12	8	6	
T_h, T	2(24)	24	2(12)	12	8	6	
六角和三角晶系	(hkl)	(hhl)	$(h0l)$	$(hk0)$	$(hh0)$	$(h00)$	$(00l)$
$D_{6h}, D_6, C_{6v}, D_{3h}$	24	12	12	12	6	6	2
C_{6h}, C_6, C_{3h}	2(12)	12	12	2(6)	6	6	2
D_{3d}, D_3, C_{3v} } 有六角点阵	2(12)	12	2(6)	12	6	6	2
C_{3i}, C_3 } 有六角点阵	4(6)	2(6)	2(6)	2(6)	6	6	2
四方晶系	(hkl)	(hhl)	$(h0l)$	$(hk0)$	$(hh0)$	$(h00)$	$(00l)$
$D_{4h}, D_4, C_{4v}, D_{2d}$	16	8	8	8	4	4	2
C_{4h}, C_4, S_4	2(8)	8	8	2(4)	4	4	2
正交晶系	(hkl)	$(h0l)$	$(hk0)$	$(0kl)$	$(h00)$	$(0k0)$	$(00l)$
D_{2h}, D_2, C_{2v}	8	4	4	4	2	2	2
单斜晶系[3]	(hkl)	$(h0l)$	$(h00)$				
C_{2h}, C_2, C_s	4	2	2				
三斜晶系 C_1, C_i	所有反射类型均为 2						

1）这些对称符号的意义见第一章.

2）2(12)这样的多重性因数表示同一衍射角有两组反射,但其结构因数不同,每组多重性因数为 12.

3）y 轴为唯一轴(国际空间群表第二定位)

多重性因数不但与晶体的对称性有关,同时与所用的实验方法有关,例如在劳厄照相法、旋进照相法、魏森堡照相法中,多重性因数均为 1.

对于粉末衍射,还必须注意到:有的晶面族虽然不属于同一晶形,但其面间距 d 相同,衍射线强度重叠. 例如立方晶系的(500)与(430),(510)与(431),(300)与(221),(333)与(511)等不同晶形都具有相同的面间距 d 值. 由于不同晶形的结构因数不同,必须分别计算,然后相加. 再者,对于有些对称性,例如某些类型的半面形性或 1/4 面形性的晶体,同一晶形的一部分晶面结构因数与另一部分晶面

的结构因数不同,例如,立方晶系的 T_h 或 T 点群. $\{hk0\}$ 晶形的 24 多重性因数分别为 $(hk0)$ 和 $(kh0)$ 两种,它们的结构因数不同,其多重性因数各为 12,其衍射强度必须分别计算,然后相加.

4.3.3　原子散射因数

原子在空间不是数学上的点,而是具有一定大小的,其大小与所用的 X 射线波长为相同的数量级. 电子分布在整个原子体积内,对入射 X 射线不可能都是同相散射,其周相差引起部分的相消干涉,因而使原子散射小于电子散射的总和,用原子散射因数表示. 原子散射因数 f 是布拉格角 θ 的函数,原子散射因数 f 定义为一个静止的原子的散射振幅与一个单个电子的散射振幅的比值. 当 $\theta=0$ 时,f 等于该原子的原子序数 Z,但随着 $\sin\theta/\lambda$ 的增加而迅速减小[30,31].

通过大量的理论计算,已获得与实验结果相当符合的原子散射因数的计算值. 哈特里(Harteree)[32]、福克(Fock)[33]和斯莱特(Slater)[34]的自洽场波函数,即 HFS 波函数,对于轻原子可给出非常好的原子散射因数,但 HFS 法却难以用于重原子,因为要花费巨大的劳动. 托马斯(Thomas)[35]和费米(Fermi)[36]分别提出的统计方法对重原子进行了处理,因为这一方法是建立在费米-狄拉克(Fermi-Dirac)统计的基础上,所以此法称为 TFD 法. 利伯曼(Liberman)等[37]用狄拉克方程和斯莱特的交换修正对重原子做了自洽场的计算,所给出的重原子散射因数,克罗默(Cromer)认为它将优于 TFD 值. 为便于在任意波长和衍射角下使用,最好将原子散射因数 f 对 $\frac{\sin\theta}{\lambda}$ 的函数关系绘成曲线图或制成表. 用 HFS 和 TFD 方法计算的原子散射因数表已被收入参考文献[30]的第三卷中,以供衍射研究者使用. 由于近代计算机技术的广泛应用,原子散射因数用多项式拟合为

$$f(\sin\theta/\lambda) = \sum_{i=1}^{4} a_i \exp(-b_i \sin^2\theta/\lambda^2) + c \tag{4.24}$$

所有元素的原子和离子的拟合式的 9 个常数也被收入参考文献[30]的第四卷中.

原子散射因数是在假设电子的束缚能比被散射的 X 射线光子能量小(即实际上将核外电子看作自由电子)的条件下计算出来的. 但当原子的某一吸收限,如 K 吸收限接近入射 X 射线的波长时,这个假设就不符合实际情况,散射振幅显示出急剧的变化,原子散射因数 f 就必须修正

$$\begin{aligned} f &= f_0 + \Delta f' + \mathrm{i}\Delta f'' \\ &\approx (f_0 + \Delta f') + \frac{1}{2}\frac{\Delta f''}{f_0 + \Delta f'} \end{aligned} \tag{4.25}$$

式中 $\Delta f'$ 和 $\Delta f''$ 是实数和虚数的色散修正. 对于 X 射线衍射研究工作常用的波长,对不同元素的实数和虚数色散修正数据列在参考文献[30]的第三卷中.

4.3.4　结构因数

结构因数通常用 F 表示,它的模量 $|F|$ 称为结构振幅. 在参考文献[30]的卷 I 和卷 A 末列有 230 种空间群的一般位置结构因数的表达式,以供计算衍射强度时使用. 结构振幅是单胞中所有原子散射波振幅的总和. 每个原子所提供的散射波振幅正比于原子散射因数 f,同时与原子的相位有关. 而原子相位取决于相对于某一任选原点的原子坐标(x,y,z),原点可选在对称中心、单胞的角位置或某一对称元素上. 对于(hkl)晶面,参照指定原点的相因子为

$$\phi = 2\pi(hx + ky + lz) \tag{4.26}$$

如果一个单胞由 j 个原子所组成,则结构因数 F 是单胞中具有不同相因子的 $\phi_1,\phi_2,\cdots,\phi_j$ 的原子 1,2,3,…,j 的散射振幅 $f_1,f_2,\cdots,f_j$ 矢量的总和. 假如每一个散射波的振幅用矢量的长度代表,而其相因子 ϕ 用矢量方向表示. 散射波的矢量总和就是代表所得到的衍射线束. 如图 4.6 所示,j 个原子的波矢量可以分解为水平和垂直两个分量,水平分量为 $\sum f_j\cos\phi_j$,垂直分量为 $\sum f_j\sin\phi_j$,这两个分量是直角三角形的两个直角边,当矢量加和时,其斜边就是 F. 因此(hkl)衍射面的结构振幅 F_{hkl} 为

$$|F_{hkl}|^2 = \left[\sum_j f_j\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right]^2 + \left[\sum_j f_j\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right]^2 \tag{4.27a}$$

式中 x_j,y_j,z_j 分别代表在单胞内第 j 个原子以单胞边长的分数表示的坐标.

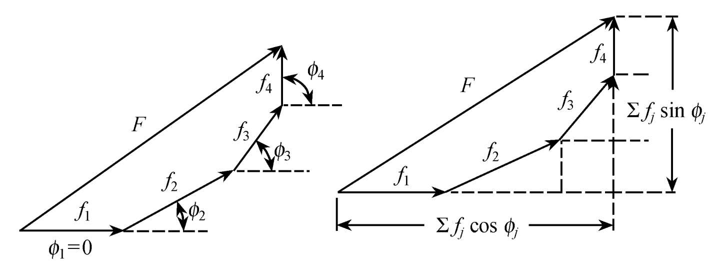


图 4.6　各原子衍射线矢量的加和

某一晶面(hkl)的衍射强度与结构振幅的平方 $|F|^2$ 成正比,如果晶体结构具有对称中心,并把对称中心作为坐标的原点,则坐标为(xyz)的原子,通过对称中心,必然有一个坐标为($\bar{x}\bar{y}\bar{z}$)的原子,其正弦项相互抵消,结构振幅 $|F|$ 就可以简化为

$$|F_{hkl}|^2 = \left[\sum_j f_j\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)\right]^2$$

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) \tag{4.27b}$$

复合波的振幅按光学上的表示方法,可利用复数形式,则结构因数 F 可表示为

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{i\phi_j} = \sum_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \tag{4.28}$$

式中 i 为 $\sqrt{-1}$,当 n 为偶整数,$e^{n\pi i}=1$;当 n 为奇整数,$e^{-n\pi i}=-1$. n 为任何整数时,$e^{n\pi i}=e^{-n\pi i}$;$e^{ix}=\cos x+i\sin x$;$e^{ix}+e^{-ix}=2\cos x$;$e^{ix}\cdot e^{-ix}=1$. 因此

$$F = \sum_j f_j[\cos 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j) + i\sin 2\pi(hx_j + ky_j + lz_j)] \tag{4.29}$$

式(4.29)乘以共轭复数,即可获得式(4.27a)的结果.

满足布拉格衍射方程式,只是产生衍射的必要条件,是否出现可观察的具有一定强度的衍射线,还取决于原子在晶胞内的分布,结构因数不为零值才可能出现衍射线. 多晶衍射法测定晶体结构,也正是利用结构因数与原子位置的关系,用尝试法比较计算衍射强度与实验观察强度,确定原子在晶胞中的位置.

为说明结构因数的应用,以 NaCl 晶体为例,NaCl 属面心立方结构,每单胞含 $4Na^+ + 4Cl^-$ 离子,见图 4.7 所示. Na^+ 和 Cl^- 都是在对称中心上,因此选用哪一个作为原点没有区别,假设坐标原点选在 Na^+ 离子上,$4Na^+$ 和 $4Cl^-$ 的坐标为:

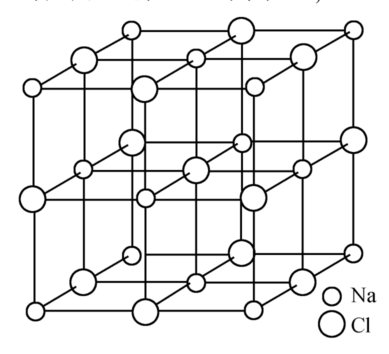


图 4.7　NaCl 的晶体结构

$4Na^+$ 占据在(000);$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$;$\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$;$\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$;

$4Cl^-$ 占据在$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$;$\left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right)$;$\left(0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$;$\left(\frac{1}{2}\ 0\ 0\right)$.

根据式(4.27),结构振幅$|F_{khl}|$为

$$|F_{hkl}| = [(f_{Na^+}A_{Na^+} + f_{Cl^-}A_{Cl^-})^2 + (f_{Na^+}B_{Na^+} + f_{Cl^-}B_{Cl^-})^2]^{1/2}$$

式中

$$A = \sum \cos 2\pi(hx + ky + lz)$$

$$B = \sum \sin 2\pi(hx + ky + lz)$$

把 $4Na^+$ 和 $4Cl^-$ 的原子坐标代入，当 $n=0$ 或任何整数时，$\sin n\pi = 0$，则 $B=0$，因此 NaCl 的结构振幅 $|F_{hkl}|$ 为

$$|F_{hkl}| = f_{Na^+}[\cos 2\pi(0) + \cos\pi(h+k) + \cos\pi(h+l) + \cos\pi(k+l)]$$
$$+ f_{Cl^-}[\cos\pi(h+k+l) + \cos\pi h + \cos\pi k + \cos\pi l]$$

为了进一步讨论 F，把各种各样的面指数 (hkl) 分解成几种类型加以讨论是比较方便的. 对于 NaCl 型的晶体，面指数 (hkl) 可分为 3 种情况：

(1) h,k,l 全为奇数. $F = 4f_{Na^+} - 4f_{Cl^-}$，这类是弱的衍射线.

(2) h,k,l 全为偶数. $F = 4f_{Na^+} + 4f_{Cl^-}$，这类是强的衍射线.

(3) h,k,l 两个为奇数，一个为偶数或两个为偶数，一个为奇数，$F=0$，这类奇、偶共存的面指数属系统消光衍射线.

因此，NaCl 晶体单晶或多晶衍射，在衍射照片上只出现全偶面指数或全奇面指数的衍射线，对于混合面指数的衍射线不出现. 事实上，这是所有面心立方点阵都应遵循的消光规律.

4.3.5　温度因数 e^{-2M}

在晶体内的原子和分子是在不断地热运动，原子围绕着其在空间点阵中的平衡位置振动. 随着温度的升高，热振动的振幅增加，因而温度愈高，衍射强度就愈弱. 温度对衍射强度的影响首先是由德拜[38,39]提出，所假设的是运动中所有原子的振动都是独立的，这显然是不正确的，因为原子靠着吸引力和排斥力而相互键合，每一原子的振动必然受其邻近原子的影响. 沃勒(Waller)[40,41]作了进一步的修正，于是在假设零点能的基础上，对衍射强度公式引进了热运动的修正项 e^{-2M}，因此温度因数 e^{-2M} 又称为德拜因数或德拜-沃勒因数.

由于热振动，衍射强度减弱的系数为 e^{-2M}，因此，受温度因数减弱后的衍射强度 I_T 和原子散射因数 f_T 分别为

$$I_T = I_{01} e^{-2M} \tag{4.30}$$

$$f_T = f_0 e^{-2M} \tag{4.31}$$

式中 f_0 和 I_{01} 为当原子处于静止状态时的原子散射因数和衍射强度

$$M = B(\sin^2\theta/\lambda^2) \tag{4.32}$$

$$B = \frac{6h^2}{m_a k\Theta}\left[\frac{\phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right] = \frac{6h^2 T}{m_a k\Theta^2}\left\{\phi(x) + \frac{x}{4}\right\} \tag{4.33}$$

式中 B 是原子位移参量，m_a 是原子的质量，h 是普朗克(Planck)常数，k 是玻尔兹曼(Boltzmann)常数，Θ 是晶体的特征温度(用绝对温度 K 表示)，$\Theta = \dfrac{h\nu_m}{k}$($\nu_m$ 是固

体弹性振动的最大频率)，$x=\Theta/T$(T 为绝对度)，$\phi(x)$是德拜函数

$$\phi(x)=\frac{1}{x}\int_0^x\frac{\xi \mathrm{d}\xi}{\mathrm{e}^{\xi}-1} \tag{4.34}$$

$$\xi=\frac{h\nu}{kT} \tag{4.35}$$

式中 ν 是固体弹性振动的频率.

有关德拜-沃勒温度因数值、德拜函数 $\phi(x)$ 值以及德拜温度可查阅参考文献[30]的第三卷.

这种德拜模型的温度因数实际上仅严格适用于只含一种原子的简单立方晶体，在含有两种以上原子的晶体中，每一种原子都有自己的温度因数，呈现出温度因数的非均匀性，这样就必须分别每种原子的温度因数对该原子散射因数的影响分别加以修正. 对于非立方晶系对称性低的晶体，必须使用各向异性的温度因数，由于 $B_{ij}=B_{ji}$，各向异性温度因数可用下式表示：

$$M_{hkl}=\frac{1}{4}(h^2a^{*2}B_{11}+k^2b^{*2}B_{22}+l^2c^{*2}B_{33}+2hka^*b^*B_{12}$$
$$+2hla^*c^*B_{13}+2klb^*c^*B_{23}) \tag{4.36}$$

原子位移参量 B 又可以表示为

$$B=8\pi^2\overline{u^2} \tag{4.37}$$

式中$\overline{u^2}$是原子均方偏移，即原子在垂直于反射面方向的位移平方的平均值. 由于存在零点能，甚至在 $T=0\mathrm{K}$ 时，$\overline{u^2}$也不等于0，在任何温度，原子位移参量 B 可以看成是零点振动的贡献 B_0 和热振动贡献 B_T 的总和

$$B=B_0+B_T$$

从 B 值(由衍射强度求得)可以推出包含有一种原子的立方晶体的德拜特征温度[30,42]，也可以测定出非立方晶系特征温度的各向异性，以及两种原子特征温度的非均匀性数据[43].

将式(4.32)和(4.37)代入温度因数，得

$$\mathrm{e}^{-2M}=\exp\left[-16\pi^2\overline{u^2}\left(\frac{\sin^2\theta}{\lambda^2}\right)\right]=\exp\left[-4\pi^2\left(\frac{n}{d}\right)^2\overline{u^2}\right] \tag{4.38}$$

从式(4.38)可见，反射晶面的面间距 d 值愈小，或衍射级 n 愈大时，温度因数的影响也愈大；也就是说，在一定的温度下，当衍射角 θ 愈大时，由于原子热振动的影响，使衍射线强度的降低也就愈大.

原子热振动的另外一个影响是产生在各个方向的相干漫散射，使衍射花样的背景变黑，这种变黑程度随 θ 角的增大而增加. 这样的漫散射称温度漫散射或热漫散射(TDS).

温度因数对反射线的影响见图 4.8.

图4.8示出的是用电子单位表示的对时间平均的反射强度 $\bar{I}eu(t)/f^2$ 随 $\sin\theta/\lambda$ 的变化，图中明锐的峰代表布拉格反射，虚线表示不受温度因数的影响衍射峰，图的下部分宽峰是由温度漫散射产生的.

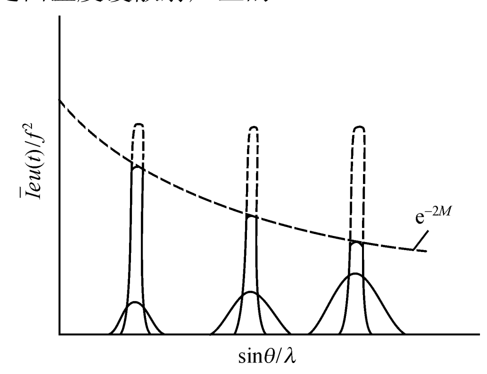


图4.8　温度因数对衍射峰的影响. 锐峰代表正常的晶体反射；虚线为不受温度因数影响的衍射峰；宽峰是由热漫散射产生的(图下部)

4.3.6　吸收因数

在一切衍射技术中，当X射线通过晶体时，都要部分地被吸收，衍射线束的强度比通过完全无吸收的晶体时应有的强度小. 在一般情况下，吸收因数的处理比较复杂. 对于德拜-谢乐衍射几何，由于试样的吸收随衍射角的增加而减小，而温度因数则随着衍射角的增加而增加，两者的作用相反，趋于相互抵消，因此在德拜-谢乐衍射几何实验中初步考虑相对衍射强度时，可以把这两个因素忽略，但对强度精确要求时，则必须分别考虑这两个因素对衍射强度的影响. 下面讨论的是粉末衍射研究工作中的主要几种情况的吸收因素.

1. 布拉格-布伦搭诺型衍射仪平板试样的吸收因数　衍射仪用的平板试样，其厚度 t 满足下式(4.39)条件时

$$t \geqslant \frac{3.2}{\mu}\frac{\rho}{\rho'}\sin\theta, \tag{4.39}$$

则透射的X射线可以忽略不计.

式(4.39)中 t 是以cm为单位的试样厚度，μ 和 ρ 分别是组成粉末试样的固体材料的线吸收系数和密度，其单位分别为 cm^{-1} 和 g/cm^3，ρ' 是以 g/cm^3 为单位的含有空隙的测试粉末试样密度. 含空隙的粉末试样的线吸收系数 $\mu' = \frac{\rho'}{\rho}\mu$.

如图4.9所示，a 是X射线束的截面积，深度 x 处厚度为 dx 的粉末层的衍射体积是

$$dV = a dx/\sin\theta \tag{4.40}$$

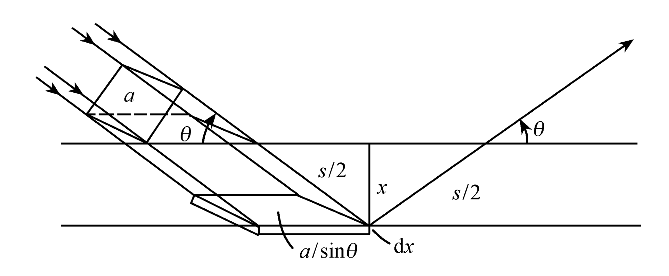


图 4.9　衍射仪平板试样的吸收

由于 $x=\frac{1}{2}s\cdot\sin\theta$，$s$ 是 X 射线经过试样的总光程，所以

$$\mathrm{d}V=\frac{1}{2}a\mathrm{d}s$$

若令 I_{02} 是在假设无吸收条件下单位体积粉末在 θ 角所衍射的强度，体积 $\mathrm{d}V$ 所衍射的强度为 $\frac{1}{2}I_{02}a\mathrm{d}s$. 当考虑了试样的吸收，X 射线经过试样的光程是 s 时，则

$$\mathrm{d}I=\frac{1}{2}I_{02}a\mathrm{e}^{-\mu' s}\mathrm{d}s \tag{4.41}$$

于是整个试样在 θ 角所衍射的总强度为

$$I=\int_{s=0}^{s=\infty}\mathrm{d}I=\int_{s=0}^{s=\infty}\frac{1}{2}I_{02}a\mathrm{e}^{-\mu' s}\mathrm{d}s=\frac{I_{02}a}{2\mu'} \tag{4.42}$$

因此，当 X 射线不穿透平面试样时，由于试样的吸收，衍射强度 I 反比于试样线吸收系数 μ'，同时与衍射角无关. 试样吸收系数 $A(\theta)=K\mu'$，在满足上述条件下，用衍射仪收集衍射线的相对强度时，可以不考虑吸收因数的影响，这是布拉格-布伦塔诺型衍射仪法的一个独特的优点.

如果 X 射线穿透试样不能被忽略时，则吸收因素 $A(\theta)$ 为

$$A(\theta)=\frac{1-\exp(-2\mu t\csc\theta)}{2} \tag{4.43}$$

2. 德拜-谢乐衍射几何圆柱状试样的吸收因数　随着制作多层膜反射镜单色器技术的完善和发展，德拜-谢乐型衍射仪造价的降低，多探测器的应用和收录数据效率的提高，德拜-谢乐型有可能获得广泛应用. 本节将深入讨论德拜-谢乐型衍射几何圆柱状试样的吸收因数及为精确测量衍射强度的吸收系数校正值.

早期克拉森(Claassen)[44]和布雷德利(Bradley)[45]对匀质圆柱体粉末试样(适用于德拜-谢乐衍射几何的照相机和衍射仪)的吸收系数进行了计算. 假设入射 X 射线为平行光束，根据克拉森和布雷德利的分析结果，匀质试样吸收系数可用下式表示：

$$A = \frac{1}{\pi r^2}\iint \exp[-\mu s]\mathrm{d}a = \iint \exp[-\mu r x]\mathrm{d}\sigma \tag{4.44}$$

式中 r 为匀质试样的半径，μ 为试样线吸收系数，s 是平行 X 射线束通过粉末试样的距离，a 是试样的横截面积. $x = s/r, \mathrm{d}\sigma = \mathrm{d}a/\pi r^2$.

式(4.44)可用数值求解，或用图解积分法求解，所得结果与随后邦德(Bond)[46]处理圆柱状单晶体(同样可适用于相同的 μr 值的圆柱形粉末试样)所得结果几乎相同. 其吸收系数的倒数 $A^*(\theta)$ 与试样 μr 值的关系列在参考文献[30]的第二卷中.

鉴于参考文献[30]的第二卷对于圆柱体粉末试样吸收系数的准确度只有2.5%，韦伯(Weber)[47]重新计算了圆柱体粉末试样的吸收修正值 $A(\theta)$. 对于 $\mu r \leqslant 10$ 圆柱体试样，获得了准确度优于 10^{-3} 的数值. 吸收修正值 $A(\theta)$ 与 μr 和 θ 的关系见表4.4.

如果粉末试样粘附在玻璃丝或其他吸收系数小的圆柱体物质上时，则被 X 射线辐照的试样为非匀质的. 对于非匀质试样，莫勒(Moller)和詹森(Jensen)[48]用相似的关系式表示

$$A = \frac{1}{\pi(r^2 - r_g^2)}\iint \exp[-(\mu s + \mu_g s_g)]\mathrm{d}a \tag{4.45}$$

式中 s_g 为平行 X 射线通过粘附试样的玻璃圆柱体的距离，μ_g 与 r_g 分别为玻璃杆的线吸收系数和半径. 对于用头发丝、林德曼玻璃、普通玻璃制作的3种不同的杆心材料和不同的 r_g/r 比值(杆心半径/试样半径)，参考文献[48]给出了吸收系数倒数 $A^*(\theta)$ 与 μr 和衍射角 θ 的关系，见表4.5.

对于需要精确测量衍射强度的粉末试样，可用少量加拿大胶(或其他对 X 射线吸收小，同时成分已知的胶)作为粘接剂与粉末试样混匀，而后制成圆柱状匀质试样，试样的平均线吸收系数 $\bar{\mu}$ 为

$$\bar{\mu} = \left[\sum_i \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i x_i\right]\bar{\rho} \tag{4.46}$$

式中 $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_i$ 和 x_i 分别为组成试样的材料和粘胶中 i 元素质量吸收系数($\mathrm{cm^2/g}$)和重量百分数，$\bar{\rho}$ 为圆柱体试样表观平均密度($\mathrm{g/cm^3}$).

经粉末衍射获得合适的衍射强度后，取出试样，切取其均匀部分，在比长仪上测量圆柱体试样的长度 l，半径 r，用精密天平称量其重量 W，所以 $\bar{\rho} = W/\pi r^2 l$. 随后用有机溶剂反复几次使粘结胶完全溶去，称取得粉末固体试样的重量 W_s，粘结胶的重量为 $W_t = W - W_s$，从粉末样品的成分和粘结胶的成分，就可以求得组成试样各元素的重量百分数.

不同元素对常用辐射波长的质量吸收系数 $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ 见表4.6.

表 4.4　不同的 μr 值圆柱体粉末试样吸收因数 $A(\theta)$ 与衍射角 θ 的关系[47]

μr	$\theta=0°$	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	μr
0.0	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.0
0.1	1.184	1.184	1.184	1.184	1.184	1.184	1.183	1.183	1.182	1.182	1.181	1.181	1.180	1.180	1.179	1.179	1.179	1.179	1.178	0.1
0.2	1.401	1.401	1.400	1.400	1.398	1.397	1.395	1.393	1.391	1.389	1.387	1.384	1.382	1.380	1.378	1.376	1.375	1.374	1.374	0.2
0.3	1.655	1.654	1.653	1.651	1.648	1.644	1.640	1.635	1.629	1.623	1.617	1.611	1.605	1.599	1.595	1.591	1.588	1.586	1.585	0.3
0.4	1.952	1.951	1.949	1.944	1.938	1.930	1.920	1.910	1.898	1.886	1.873	1.861	1.850	1.839	1.829	1.822	1.816	1.812	1.811	0.4
0.5	2.300	2.298	2.293	2.284	2.272	2.257	2.240	2.221	2.200	2.178	2.156	2.135	2.115	2.097	2.081	2.068	2.058	2.052	2.050	0.5
0.6	2.705	2.702	2.693	2.678	2.657	2.632	2.602	2.570	2.536	2.501	2.466	2.433	2.401	2.373	2.348	2.328	2.313	2.303	2.300	0.6
0.7	3.176	3.171	3.156	3.132	3.098	3.058	3.011	2.961	2.908	2.855	2.803	2.753	2.707	2.665	2.630	2.600	2.579	2.565	2.561	0.7
0.8	3.724	3.716	3.692	3.654	3.602	3.539	3.469	3.394	3.317	3.240	3.166	3.095	3.031	2.973	2.924	2.884	2.854	2.836	2.830	0.8
0.9	4.358	4.346	4.310	4.251	4.174	4.082	3.979	3.872	3.763	3.656	3.554	3.459	3.372	3.295	3.230	3.177	3.138	3.114	3.106	0.9
1.0	5.091	5.073	5.019	4.933	4.820	4.688	4.544	4.395	4.246	4.102	3.967	3.841	3.729	3.630	3.546	3.479	3.430	3.399	3.389	1.0
1.1	5.936	5.909	5.831	5.707	5.547	5.363	5.165	4.964	4.766	4.578	4.402	4.243	4.100	3.976	3.872	3.788	3.727	3.689	3.677	1.1
1.2	6.908	6.869	6.758	6.583	6.361	6.109	5.844	5.579	5.322	5.081	4.860	4.661	4.484	4.332	4.205	4.104	4.030	3.984	3.968	1.2
1.3	8.022	7.968	7.812	7.569	7.267	6.930	6.581	6.238	5.913	5.611	5.338	5.094	4.881	4.698	4.546	4.425	4.337	4.282	4.264	1.3
1.4	9.295	9.220	9.005	8.675	8.269	7.826	7.377	6.943	6.537	6.166	5.834	5.542	5.288	5.071	4.892	4.751	4.647	4.584	4.562	1.4
1.5	10.75	10.64	10.35	9.908	9.373	8.801	8.230	7.690	7.192	6.744	6.348	6.002	5.704	5.452	5.244	5.081	4.961	4.888	4.863	1.5
1.6	12.40	12.26	11.86	11.28	10.58	9.853	9.141	8.478	7.877	7.344	6.877	6.474	6.129	5.839	5.601	5.414	5.278	5.194	5.165	1.6
1.7	14.27	14.08	13.56	12.79	11.90	10.98	10.11	9.305	8.590	7.963	7.421	6.956	6.561	6.231	5.962	5.750	5.596	5.502	5.470	1.7
1.8	16.38	16.14	15.44	14.45	13.32	12.19	11.13	10.17	9.328	8.601	7.977	7.447	7.000	6.628	6.326	6.089	5.917	5.811	5.775	1.8
1.9	18.76	18.44	17.54	16.27	14.86	13.47	12.20	11.07	10.09	9.254	8.545	7.946	7.445	7.030	6.693	6.430	6.239	6.122	6.082	1.9
2.0	21.44	21.01	19.85	18.25	16.50	14.83	13.31	12.00	10.87	9.922	9.123	8.453	7.895	7.435	7.064	6.774	6.563	6.434	6.389	2.0
2.1	24.43	23.88	22.39	20.39	18.26	16.25	14.47	12.96	11.67	10.60	9.710	8.966	8.350	7.844	7.436	7.119	6.888	6.746	6.698	2.1
2.2	27.76	27.05	25.18	22.69	20.12	17.74	15.68	13.94	12.49	11.30	10.30	9.485	8.809	8.256	7.811	7.465	7.214	7.060	7.007	2.2
2.3	31.46	30.57	28.22	25.16	22.08	19.29	16.92	14.95	13.33	12.00	10.91	10.01	9.272	8.670	8.188	7.813	7.541	7.374	7.316	2.3
2.4	35.57	34.44	31.51	27.80	24.13	20.90	18.20	15.98	14.18	12.71	11.52	10.54	9.738	9.087	8.566	8.162	7.869	7.688	7.626	2.4
2.5	40.10	38.68	35.07	30.60	26.29	22.56	19.50	17.03	15.04	13.43	12.13	11.07	10.21	9.506	8.946	8.512	8.197	8.003	7.936	2.5

续表

μr	θ=0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	μr
2.6	45.08	43.32	38.90	33.55	28.53	24.28	20.84	18.10	15.92	14.16	12.75	11.61	10.68	9.927	9.328	8.863	8.527	8.319	8.247	2.6
2.7	50.55	48.37	43.00	36.66	30.85	26.04	22.21	19.19	16.80	14.90	13.38	12.15	11.15	10.35	9.710	9.215	8.857	8.635	8.558	2.7
2.8	56.53	53.85	47.37	39.92	33.25	27.84	23.59	20.29	17.69	15.64	14.01	12.69	11.63	10.77	10.09	9.568	9.187	8.951	8.869	2.8
2.9	63.04	59.78	52.02	43.32	35.73	29.68	25.00	21.40	18.59	16.39	14.64	13.24	12.11	11.20	10.48	9.922	9.518	9.267	9.181	2.9
3.0	70.12	66.17	56.93	46.86	38.27	31.55	26.43	22.52	19.50	17.14	15.27	13.78	12.59	11.63	10.86	10.28	9.849	9.584	9.492	3.0
3.1	77.78	73.02	62.12	50.53	40.87	33.46	27.88	23.66	20.42	17.90	15.91	14.33	13.07	12.05	11.25	10.63	10.18	9.901	9.804	3.1
3.2	86.05	80.36	67.56	54.32	43.53	35.40	29.34	24.80	21.34	18.66	16.56	14.89	13.55	12.48	11.64	10.99	10.51	10.22	10.12	3.2
3.3	94.97	88.20	73.26	58.22	46.25	37.36	30.82	25.96	22.27	19.43	17.20	15.44	14.03	12.91	12.03	11.34	10.85	10.54	10.43	3.3
3.4	104.5	96.53	79.21	62.23	49.01	39.34	32.31	27.12	23.20	20.19	17.85	15.99	14.52	13.34	12.42	11.70	11.18	10.85	10.74	3.4
3.5	114.8	105.4	85.40	66.34	51.81	41.35	33.82	28.29	24.14	20.97	18.50	16.55	15.01	13.78	12.80	12.06	11.51	11.17	11.05	3.5
3.6	125.7	114.7	91.83	70.55	54.66	43.38	35.33	29.46	25.08	21.74	19.15	17.11	15.49	14.21	13.19	12.41	11.84	11.49	11.37	3.6
3.7	137.4	124.6	98.47	74.84	57.54	45.42	36.85	30.64	26.02	22.52	19.80	17.67	15.98	14.64	13.59	12.77	12.18	11.81	11.68	3.7
3.8	149.8	134.9	105.3	79.21	60.46	47.49	38.39	31.83	26.97	23.30	20.46	18.23	16.47	15.08	13.98	13.13	12.51	12.13	11.99	3.8
3.9	163.0	145.8	112.4	83.66	63.41	49.57	39.93	33.02	27.93	24.08	21.11	18.79	16.96	15.51	14.37	13.49	12.85	12.44	12.30	3.9
4.0	177.0	157.2	119.7	88.17	66.39	51.66	41.48	34.22	28.88	24.86	21.77	19.36	17.45	15.95	14.76	13.85	13.18	12.76	12.62	4.0
4.1	191.7	169.1	127.1	92.76	69.39	53.76	43.04	35.42	29.84	25.65	22.43	19.92	17.94	16.38	15.15	14.21	13.52	13.08	12.93	4.1
4.2	207.3	181.5	134.8	97.40	72.42	55.88	44.60	36.62	30.80	26.43	23.09	20.49	18.44	16.82	15.54	14.56	13.85	13.40	13.24	4.2
4.3	223.7	194.5	142.6	102.1	75.47	58.01	46.17	37.83	31.76	27.22	23.75	21.05	18.93	17.25	15.94	14.92	14.19	13.72	13.56	4.3
4.4	240.9	207.9	150.5	106.9	78.55	60.15	47.75	39.05	32.73	28.01	24.41	21.62	19.42	17.69	16.33	15.28	14.52	14.04	13.87	4.4
4.5	259.0	221.8	158.7	111.7	81.65	62.31	49.33	40.27	33.70	28.81	25.08	22.19	19.92	18.13	16.73	15.64	14.86	14.36	14.18	4.5
4.6	278.0	236.2	166.9	116.5	84.77	64.47	50.92	41.49	34.67	29.60	25.74	22.75	20.41	18.57	17.12	16.00	15.19	14.68	14.49	4.6
4.7	297.9	251.2	175.4	121.4	87.90	66.64	52.52	42.71	35.64	30.39	26.41	23.32	20.91	19.00	17.51	16.37	15.53	15.00	14.81	4.7
4.8	318.7	266.6	183.9	126.4	91.06	68.82	54.12	43.94	36.62	31.19	27.07	23.89	21.40	19.44	17.91	16.73	15.86	15.32	15.12	4.8
4.9	340.4	282.5	192.6	131.4	94.23	71.01	55.73	45.17	37.59	31.99	27.74	24.46	21.90	19.88	18.30	17.09	16.20	15.64	15.43	4.9
5.0	363.0	298.8	201.4	136.4	97.42	73.21	57.34	46.40	38.57	32.79	28.41	25.03	22.39	20.32	18.70	17.45	16.53	15.95	15.75	5.0

续表

μr	θ=0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	μr
5.1	386.7	315.7	210.4	141.4	100.6	75.42	58.95	47.64	39.55	33.59	29.08	25.60	22.89	20.76	19.09	17.81	16.87	16.27	16.06	5.1
5.2	411.3	333.0	219.4	146.5	103.8	77.63	60.57	48.88	40.53	34.39	29.75	26.17	23.39	21.20	19.49	18.17	17.21	16.59	16.37	5.2
5.3	436.8	350.8	228.6	151.7	107.1	79.86	62.19	50.12	41.52	35.19	30.42	26.75	23.89	21.64	19.88	18.53	17.54	16.91	16.69	5.3
5.4	463.4	369.0	237.9	156.8	110.3	82.09	63.82	51.36	42.50	35.99	31.09	27.32	24.38	22.08	20.28	18.89	17.88	17.23	17.00	5.4
5.5	491.1	387.7	247.2	162.0	113.6	84.32	65.45	52.61	43.49	36.79	31.76	27.89	24.88	22.52	20.68	19.26	18.22	17.55	17.31	5.5
5.6	519.7	406.8	256.7	167.3	116.9	86.57	67.09	53.85	44.47	37.60	32.43	28.46	25.38	22.96	21.07	19.62	18.55	17.87	17.63	5.6
5.7	549.5	426.4	266.3	172.5	120.2	88.82	68.73	55.10	45.46	38.40	33.10	29.04	25.88	23.40	21.47	19.98	18.89	18.19	17.94	5.7
5.8	580.3	446.4	275.9	177.8	123.5	91.08	70.37	56.36	46.45	39.21	33.78	29.61	26.38	23.84	21.86	20.34	19.23	18.51	18.26	5.8
5.9	612.2	466.8	285.7	183.2	126.8	93.34	72.02	57.61	47.44	40.02	34.45	30.19	26.88	24.28	22.26	20.70	19.56	18.83	18.57	5.9
6.0	645.2	487.7	295.6	188.5	130.1	95.61	73.67	58.87	48.44	40.83	35.12	30.76	27.37	24.73	22.66	21.07	19.90	19.15	18.88	6.0
6.1	679.3	509.0	305.5	193.9	133.5	97.89	75.32	60.13	49.43	41.63	35.80	31.34	27.87	25.17	23.05	21.43	20.24	19.47	19.20	6.1
6.2	714.6	530.7	315.5	199.3	136.8	100.2	76.97	61.39	50.42	42.44	36.47	31.91	28.37	25.61	23.45	21.79	20.57	19.79	19.51	6.2
6.3	751.1	552.8	325.6	204.7	140.2	102.5	78.63	62.65	51.42	43.25	37.15	32.49	28.87	26.05	23.85	22.15	20.91	20.11	19.82	6.3
6.4	788.7	575.4	335.8	210.2	143.6	104.7	80.30	63.91	52.42	44.06	37.82	33.06	29.37	26.49	24.24	22.52	21.25	20.43	20.14	6.4
6.5	827.6	598.3	346.1	215.7	147.0	107.0	81.96	65.17	53.41	44.87	38.50	33.64	29.87	26.93	24.64	22.88	21.59	20.75	20.45	6.5
6.6	867.7	621.6	356.4	221.2	150.4	109.4	83.63	66.44	54.41	45.69	39.18	34.21	30.37	27.38	25.04	23.24	21.92	21.07	20.76	6.6
6.7	909.0	645.4	366.8	226.7	153.8	111.7	85.30	67.71	55.41	46.50	39.85	34.79	30.88	27.82	25.44	23.61	22.26	21.39	21.08	6.7
6.8	951.6	669.5	377.3	232.3	157.2	114.0	86.97	68.98	56.41	47.31	40.53	35.37	31.38	28.26	25.83	23.97	22.60	21.72	21.39	6.8
6.9	995.4	694.0	387.8	237.9	160.6	116.3	88.65	70.25	57.41	48.12	41.21	35.94	31.88	28.70	26.23	24.33	22.93	22.04	21.71	6.9
7.0	1041	718.8	398.5	243.5	164.1	118.6	90.32	71.52	58.41	48.94	41.89	36.52	32.38	29.15	26.63	24.69	23.27	22.36	22.02	7.0
7.1	1087	744.1	409.1	249.1	167.5	120.9	92.00	72.79	59.42	49.75	42.56	37.10	32.88	29.59	27.03	25.06	23.61	22.68	22.33	7.1
7.2	1135	769.7	419.9	254.7	171.0	123.3	93.69	74.07	60.42	50.57	43.24	37.68	33.38	30.03	27.43	25.42	23.95	23.00	22.65	7.2
7.3	1184	795.6	430.7	260.4	174.4	125.6	95.37	75.34	61.42	51.38	43.92	38.25	33.88	30.48	27.82	25.78	42.29	23.32	22.96	7.3
7.4	1235	822.0	441.6	266.1	177.9	127.9	97.06	76.62	62.43	52.20	44.60	38.83	34.38	30.92	28.22	26.15	24.62	23.64	23.27	7.4
7.5	1286	848.6	452.5	271.8	181.4	130.3	98.74	77.90	63.43	53.01	45.28	39.41	34.89	31.36	28.62	26.51	24.96	23.96	23.59	7.5

续表

μr	θ = 0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°	35°	40°	45°	50°	55°	60°	65°	70°	75°	80°	85°	90°	μr
7.6	1340	875.6	463.5	277.5	184.9	132.6	100.4	79.18	64.44	53.83	45.96	39.99	35.39	31.81	29.02	26.88	25.30	24.28	23.90	7.6
7.7	1395	903.0	474.6	283.3	188.4	135.0	102.1	80.46	65.45	54.64	46.64	40.57	35.89	32.25	29.42	27.24	25.64	24.60	24.22	7.7
7.8	1451	930.7	485.7	289.0	191.9	137.3	103.8	81.74	66.45	55.46	47.32	41.15	36.39	32.69	29.81	27.60	25.97	24.92	24.53	7.8
7.9	1508	958.7	496.9	294.8	195.4	139.7	105.5	83.02	67.46	56.28	48.00	41.73	36.89	33.14	30.21	27.97	26.31	25.24	24.84	7.9
8.0	1568	987.1	508.2	300.6	198.9	142.1	107.2	84.31	68.47	57.10	48.68	42.30	37.40	33.58	30.61	28.33	26.65	25.56	25.16	8.0
8.1	1628	1016	519.4	306.4	202.4	144.4	108.9	85.59	69.48	57.91	49.36	42.88	37.90	34.02	31.01	28.69	26.99	25.88	25.47	8.1
8.2	1690	1045	530.8	312.3	206.0	146.8	110.6	86.87	70.49	58.73	50.04	43.46	38.40	34.47	31.41	29.06	27.33	26.20	25.79	8.2
8.3	1754	1074	542.2	318.1	209.5	149.2	112.3	88.16	71.50	59.55	50.72	44.04	38.90	34.91	31.81	29.42	27.66	26.52	26.10	8.3
8.4	1820	1104	553.6	324.0	213.1	151.5	114.0	89.45	72.51	60.37	51.40	44.62	39.41	35.35	32.20	29.79	28.00	26.85	26.41	8.4
8.5	1886	1134	565.1	329.9	216.6	153.9	115.7	90.74	73.52	61.19	52.08	45.20	39.91	35.80	32.60	30.15	28.34	27.17	26.73	8.5
8.6	1955	1164	576.7	335.8	220.2	156.3	117.4	92.02	74.53	62.01	52.77	45.78	40.41	36.24	33.00	30.51	28.68	27.49	27.04	8.6
8.7	2025	1194	588.3	341.7	223.8	158.7	119.1	93.31	75.54	62.83	53.45	46.36	40.91	36.69	33.40	30.88	29.02	27.81	27.35	8.7
8.8	2097	1225	599.9	347.6	227.3	161.1	120.9	94.60	76.56	63.65	54.13	46.94	41.42	37.13	33.80	31.24	29.36	28.13	27.67	8.8
8.9	2170	1256	611.6	353.6	230.9	163.4	122.6	95.89	77.57	64.47	54.81	47.52	41.92	37.57	34.20	31.61	29.69	28.45	27.98	8.9
9.0	2245	1288	623.4	359.5	234.5	165.8	124.3	97.19	78.58	65.29	55.49	48.10	42.42	38.02	34.60	31.97	30.03	28.77	28.30	9.0
9.1	2322	1319	635.1	365.5	238.1	168.2	126.0	98.48	79.60	66.11	56.18	48.68	42.93	38.46	35.00	32.33	30.37	29.09	28.61	9.1
9.2	2400	1351	647.0	371.5	241.7	170.6	127.7	99.77	80.61	66.93	56.86	49.26	43.43	38.91	35.39	32.70	30.71	29.41	28.92	9.2
9.3	2481	1383	658.8	377.5	245.3	173.0	129.4	101.1	81.62	67.75	57.54	49.84	43.93	39.35	35.79	33.06	31.05	29.73	29.24	9.3
9.4	2563	1416	670.8	383.5	248.9	175.4	131.1	102.4	82.64	68.57	58.23	50.42	44.44	39.80	36.19	33.43	31.39	30.05	29.55	9.4
9.5	2646	1448	682.7	389.6	252.5	177.8	132.9	103.7	83.65	69.40	58.91	51.00	44.94	40.24	36.59	33.79	31.72	30.37	29.87	9.5
9.6	2732	1481	694.7	395.6	256.1	180.2	134.6	104.9	84.67	70.22	59.59	51.58	45.44	40.69	36.99	34.15	32.06	30.70	30.18	9.6
9.7	2819	1515	706.8	401.6	259.7	182.6	136.3	106.2	85.69	71.04	60.28	52.17	45.95	41.13	37.39	34.52	32.40	31.02	30.49	9.7
9.8	2908	1548	718.8	407.7	263.4	185.0	138.0	107.5	86.70	71.86	60.96	52.75	46.45	41.57	37.79	34.88	32.74	31.34	30.81	9.8
9.9	2999	1582	730.9	413.8	267.0	187.4	139.7	108.8	87.72	72.69	61.64	53.33	46.96	42.02	38.19	35.25	33.08	31.66	31.12	9.9

表 4.5 非匀质圆柱体粉末试样吸收系数倒数 $A^*(\theta)$ 与 μr 和衍射角 θ 的关系[48]

$r_g/r=0.4$													
		$\mu r=0.1$	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	6.0	8.0	10.0
$\mu_g=200$	$\theta=0°$	55.9	31.7	22.4	16.0	8.9	4.5	2.68	1.55	0.67	0.201	0.080	0.039
	$\theta=22.5°$	56.8	33.2	24.3	18.2	10.7	6.7	4.7	3.42	2.03	1.08	0.71	0.53
	$\theta=45°$	57.6	36.8	28.6	23.0	15.5	11.2	8.5	6.8	4.77	2.92	2.09	1.62
	$\theta=90°$	72.1	47.3	37.2	31.6	23.2	18.1	14.6	12.3	9.42	6.30	4.73	3.79
$\mu_g=30$	$\theta=0°$	75.9	43.5	30.8	22.2	11.2	6.2	3.56	2.13	0.80	0.194	0.078	0.039
	$\theta=22.5°$	76.4	45.4	32.8	24.1	13.0	8.1	5.4	3.80	2.14	1.08	0.71	0.53
	$\theta=45°$	76.6	46.6	35.1	27.2	17.3	12.1	9.1	7.2	4.81	2.92	2.09	1.62
	$\theta=90°$	79.3	50.5	40.0	32.9	23.6	18.4	14.9	12.5	9.42	6.30	4.73	3.79
$\mu_g=5$	$\theta=0°$	85.0	49.0	35.6	25.1	12.8	7.0	3.98	2.31	0.86	0.186	0.076	0.0385
	$\theta=22.5°$	84.9	50.2	36.2	26.5	15.3	9.4	6.1	4.15	2.19	1.07	0.71	0.53
	$\theta=45°$	85.1	50.8	38.0	29.1	18.4	12.5	9.3	7.3	4.83	2.92	2.09	1.62
	$\theta=90°$	85.8	53.5	42.3	34.1	24.3	18.6	15.0	12.6	9.44	6.30	4.73	3.79
$r_g/r=0.5$													
		$\mu r=0.1$	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	6.0	8.0	10.0
$\mu_g=200$	$\theta=0°$	48.6	28.7	21.0	15.2	8.6	4.8	2.95	1.80	0.76	0.240	0.090	0.044
	$\theta=7.5°$	48.9	28.8	21.0	15.4	8.6	5.0	3.10	1.97	0.90	0.354	0.190	0.124
	$\theta=15°$	49.3	29.4	21.7	16.2	9.3	5.8	3.8	2.65	1.48	0.75	0.45	0.317
	$\theta=22.5°$	49.8	30.7	22.7	17.8	10.6	7.0	5.0	3.68	2.24	1.23	0.80	0.59
	$\theta=45°$	51.1	34.7	28.2	23.0	16.4	12.1	9.3	7.6	5.23	3.28	2.33	1.81
	$\theta=60°$	55.6	39.7	33.0	27.5	20.4	15.6	12.6	10.5	7.58	4.89	3.57	2.81
	$\theta=90°$	68.6	47.3	39.5	33.0	26.0	19.8	16.1	13.8	10.51	7.07	5.30	4.24

续表

	$r_g/r=0.5$											
	$\mu r=0.1$	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	6.0	8.0	10.0
$\mu_g=30$ $\theta=0°$	72.6	43.8	32.0	23.8	13.3	7.6	4.4	2.68	1.08	0.227	0.088	0.044
$\mu_g=30$ $\theta=7.5°$	72.4	43.9	32.0	23.8	13.5	7.8	4.7	2.88	1.19	0.346	0.189	0.124
$\mu_g=30$ $\theta=15°$	72.4	44.1	32.2	24.2	13.9	8.4	5.2	3.45	1.75	0.74	0.45	0.317
$\mu_g=30$ $\theta=22.5°$	72.6	44.8	33.4	25.4	15.0	9.4	6.4	4.4	2.46	1.22	0.80	0.59
$\mu_g=30$ $\theta=45°$	72.8	46.5	36.3	28.9	19.5	13.6	10.4	8.0	5.34	3.27	2.34	1.81
$\mu_g=30$ $\theta=60°$	73.7	48.7	38.0	31.2	22.3	16.3	12.9	10.6	7.62	4.89	3.57	2.81
$\mu_g=30$ $\theta=90°$	77.1	51.5	42.0	34.8	26.0	20.1	16.2	13.9	10.53	7.07	5.30	4.24
$\mu_g=5$ $\theta=0°$	84.5	51.7	38.5	28.4	16.0	9.1	5.2	3.18	1.26	0.207	0.085	0.043
$\mu_g=5$ $\theta=7.5°$	84.5	51.3	38.5	28.2	16.0	9.2	5.4	3.28	1.36	0.334	0.187	0.124
$\mu_g=5$ $\theta=15°$	84.4	51.6	38.4	28.7	16.4	9.8	6.2	4.0	1.93	0.708	0.45	0.317
$\mu_g=5$ $\theta=22.5°$	84.2	51.8	38.8	29.7	17.3	10.6	7.0	4.8	2.61	1.20	0.80	0.59
$\mu_g=5$ $\theta=45°$	84.6	53.3	41.4	32.1	20.7	14.4	10.6	8.2	5.39	3.26	2.34	1.81
$\mu_g=5$ $\theta=60°$	85.0	54.6	43.0	33.9	23.6	16.9	13.3	10.9	7.65	4.89	3.87	2.81
$\mu_g=5$ $\theta=90°$	85.8	56.0	45.0	36.9	26.4	20.6	16.3	14.0	10.56	7.07	5.30	4.24
	$r_g/r=0.6$											
	$\mu r=0.1$	0.5	0.75	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0	6.0	8.0	10.0
$\mu_g=200$, $\theta=22.5°$	42.6	27.8	21.7	17.3	11.0	7.4	5.3	4.0	2.54	1.50	0.95	0.70
$\mu_g=30$, $\theta=22.5°$	67.8	44.6	34.8	27.2	16.9	11.0	7.8	5.4	3.05	1.47	0.94	0.70
$\mu_g=5$, $\theta=22.5°$	82.3	54.7	43.4	33.9	21.4	13.5	9.1	6.4	3.41	1.41	0.94	0.

70

表 4.6　常用波长不同元素的质量吸收系数 $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$[30] $/\mathrm{cm^2 \cdot g^{-1}}$

元素	原子序	吸收限/Å*	AgKα (0.5609Å)	MoKα (0.7107Å)	CuKα (1.5418Å)	CoKα (1.7902Å)	FeKα (1.9373Å)	CrKα (2.2909Å)
H	1	–	0.371	0.380	0.435	0.464	0.483	0.545
He	2	–	0.195	0.207	0.383	0.491	0.569	0.813
Li	3	–	0.187	0.217	0.716	1.03	1.25	1.96
Be	4	–	0.229	0.298	1.50	2.25	2.80	4.50
B	5	–	0.279	0.392	2.39	3.63	4.55	7.38
C	6	–	0.400	0.625	4.60	7.07	8.90	14.5
N	7	–	0.544	0.916	7.52	11.6	14.6	23.9
O	8	–	0.740	1.31	11.5	17.8	22.4	36.9
F	9	–	0.976	1.80	16.4	25.4	32.1	52.4
Ne	10	–	1.31	2.47	22.0	35.4	44.6	72.8
Na	11	–	1.67	3.21	30.1	46.5	58.6	95.3
Mg	12	9.51	2.12	4.11	38.6	59.5	74.8	121
Al	13	7.95	2.65	5.16	48.6	74.8	93.9	152
Si	14	6.74	3.28	6.44	60.6	93.3	117	189
P	15	5.79	4.01	7.89	74.1	114	142	229
S	16	5.02	4.84	9.55	89.1	136	170	272
Cl	17	4.40	5.77	11.4	106	161	200	318
Ar	18	3.87	6.81	13.5	123	187	232	366
K	19	3.44	8.00	15.8	143	215	266	417
Ca	20	3.07	9.28	18.3	162	243	299	463
Sc	21	2.78	10.7	21.1	184	273	336	513
Ti	22	2.50	12.3	24.2	208	308	377	571
V	23	2.27	14.0	27.5	233	343	419	68.4
Cr	24	2.07	15.8	31.1	260	381	463	79.8
Mn	25	1.90	17.7	34.7	285	414	57.2	93.0
Fe	26	1.74	19.7	38.5	308	52.8	66.4	108
Co	27	1.61	21.8	42.5	313	61.1	76.8	125
Ni	28	1.49	24.1	46.6	45.7	70.5	88.6	144
Cu	29	1.38	26.4	50.9	52.9	81.6	103	166
Zn	30	1.28	28.8	55.4	60.3	93.0	117	189
Ga	31	1.20	31.4	60.1	67.9	105	131	212
Ge	32	1.12	34.1	64.8	75.6	116	146	235
As	33	1.05	36.9	69.7	83.4	128	160	258
Se	34	0.98	39.8	74.7	91.4	140	175	281
Br	35	0.92	42.7	79.8	99.6	152	190	305
Kr	36	0.87	45.8	84.9	108	165	206	327
Rb	37	0.82	48.9	90.0	117	177	221	351
Sr	38	0.77	52.1	95.0	125	190	236	373
Y	39	0.73	55.3	100	134	203	252	396
Zr	40	0.69	58.5	15.9	143	216	268	419
Nb	41	0.65	61.7	17.1	153	230	284	441

续表

元素	原子序	吸收限/Å*	AgKα (0.5609Å)	MoKα (0.7107Å)	CuKα (1.5418Å)	CoKα (1.7902Å)	FeKα (1.9373Å)	CrKα (2.2909Å)
Mo	42	0.62	64.8	18.4	162	243	300	463
Tc	43	–	67.9	19.7	172	257	316	485
Ru	44	0.56	10.7	21.1	183	272	334	509
Rh	45	0.53	11.5	22.6	194	288	352	534
Pd	46	3.91	12.3	24.1	206	304	371	559
Ag	47	3.70	13.1	25.8	218	321	391	586
Cd	48	3.50	14.0	27.5	231	338	412	613
In	49	3.32	14.9	29.3	243	356	432	638
Sn	50	3.16	15.9	31.1	256	373	451	662
Sb	51	3.00	16.9	33.1	270	391	472	688
Te	52	2.86	17.9	35.0	282	407	490	707
I	53	2.72	19.0	37.1	294	422	506	722
Xe	54	2.59	20.1	39.2	306	436	521	763
Cs	55	2.47	21.3	41.3	318	450	534	793
Ba	56	2.36	22.5	43.5	330	463	546	461
La	57	2.25	23.7	45.8	341	475	557	202
Ce	58	2.16	25.0	48.2	352	486	601	219
Pr	59	2.08	26.3	50.7	363	497	359	236
Nd	60	1.99	27.7	53.2	374	543	379	252
Pm	61	–	29.1	55.9	386	327	172	268
Sm	62	1.84	30.6	58.6	397	344	182	284
Eu	63	1.78	32.2	61.5	425	156	193	299
Gd	64	1.71	33.8	64.4	439	165	203	314
Tb	65	1.65	35.5	67.5	273	173	214	329
Dy	66	1.58	37.2	70.6	286	182	224	344
Ho	67	1.54	39.0	73.9	128	191	234	359
Er	68	1.48	40.8	77.3	134	199	245	373
Tm	69	1.43	42.8	80.8	140	208	255	387
Yb	70	1.39	44.8	84.5	146	217	265	401
Lu	71	1.34	46.8	88.2	153	226	276	416
Hf	72	1.30	48.8	91.7	159	235	286	430
Ta	73	1.26	50.9	95.4	166	244	297	444
W	74	1.22	53.0	99.1	172	253	308	458
Re	75	1.18	55.2	103	179	262	319	473
Os	76	1.14	57.3	106	186	272	330	
Ir	77	1.11	59.4	110	193	282	341	502
Pt	78	1.07	61.4	113	200	291	353	517

续表

元素	原子序	吸收限 /Å*	AgKα (0.5609Å)	MoKα (0.7107Å)	CuKα (1.5418Å)	CoKα (1.7902Å)	FeKα (1.9373Å)	CrKα (2.2909Å)
Au	79	1.04	63.1	115	208	302	365	532
Hg	80	1.01	64.7	117	216	312	377	547
Tl	81	0.98	66.2	119	224	323	389	563
Pb	82	0.95	67.7	120	232	334	402	579
Bi	83	0.92	69.1	120	240	346	415	596

* 元素原子序 12 ~45 为 K 吸收限,46 ~83 为 L_{III} 吸收限,下划横线者为接近吸收限的质量吸收系数.

根据所计算得到的 $\langle\mu\rangle$ 值和实验测得的 r,就可从表 4.4 查得该实验条件下 $\langle\mu r\rangle$ 所相对的不同衍射角 θ 的吸收因数 $A(\theta)$. 如果用玻璃杆等粘附试样,在同时测得玻璃杆线吸收系数 μ_g 和半径 r_g 后,从表 4.5 即可查得该实验条件下不同 θ 角的吸收系数倒数 $A^*(\theta)$.

3. 吉尼尔衍射几何照相法平面透射试样的吸收因数　在吉尼尔单色聚焦照相法中,平面透射试样,对于不同的衍射角,其吸收影响是不一样的,试样的吸收因数 $A(\theta)$ 可表示为

$$A(\theta)=\frac{\exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)Wb_1\right]-\exp\left[-\left(\frac{\mu}{\rho}\right)Wb_2\right]}{\left(\frac{\mu}{\rho}\right)W(b_2-b_1)} \tag{4.47}$$

式中 $\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ 为试样的质量吸收系数($\mathrm{cm^2/g}$),W 为单位面积中试样的重量($\mathrm{g/cm^2}$),$b_1=\frac{1}{\sin\varphi}$, $b_2=\frac{1}{\sin(\varphi+2\theta)}$,φ 为入射束与试样平面的夹角,θ 为衍射角.

4.3.7　初级消光和次级消光

当 X 射线穿过一个完整晶体,如果其入射角满足布拉格衍射条件时,除了晶体的正常吸收外,还会发生由于初级消光和次级消光,而使得 X 射线强度降低.

当布拉格衍射条件满足时,每一个反射晶面都要将入射 X 射线反射掉一部分能量,X 射线束通过越来越靠下的晶面时,就要逐渐变弱,如图 4.10 所示. 同时反射线又可能从原子平面的背面发生二次反射,二次反射线的方向与入射线方向一致,但位相不同,它们之间就要发生相消干涉,也使得入射线强度降低. 这些作用使得穿透晶体后入射线强度大大减弱,减弱程度有可能比由于正常吸收作用大数十倍,这种异常吸收效应称为初级消光. 它对高角度影响较小,对强衍射线的影响比弱衍射线大.

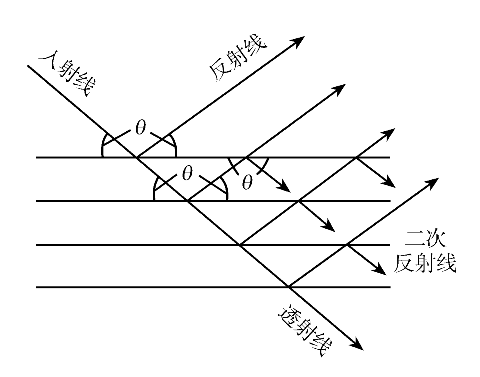


图 4.10　完整晶体初级消光产生原因

大多数实际晶体都具有不同程度的不完整性,往往由许多小的嵌镶块所组成,嵌镶块之间存在很小的角度差,当入射 X 射线与晶体表面成 θ 角时,严格处于布拉格角的晶面发生反射,当晶体转动一个很小的角度后,另一部分晶面处于反射位置,由于避免了初级消光,反射的积分强度要比完整晶体高.

如果入射线被晶体表面的某一晶块反射,而同时下面某一小晶块也处于同样的反射位置,则对于下面这一小晶块来说,其入射线强度受到上面小晶块反射的影响而减弱. 对于反射线也有同样的情况,这种强度降低作用称为次级消光. 次级消光作用对强度大的衍射线影响较大. 然而对于每一小晶块虽可能有次级消光,但总的影响不大.

在粉末衍射法工作中,由于所用试样的晶粒很小,而且取向不规则,因此,初级消光和次级消光作用很小,通常对这一效应可不加考虑.

4.3.8　择优取向的校正

试样中的晶粒显著倾向于某一晶体学方向称为择优取向,对于强解理的物质,目视都可很容易地发现择优取向现象. 对于这类材料,例如片状或针状晶体,在制作测试样品时,容易发生择优取向. 如板片状晶体,在圆柱体样品管中,片状晶面的法线趋向于与样品管的轴重合. 在衍射仪的平板样品架中,片状晶面的法线则趋向于与样品架的基面垂直. 用标准的 θ-2θ 连动的布拉格-布伦塔诺型衍射仪收集衍射数据时,择优取向晶面的衍射强度将异常增强. 即使经过多次制作样品,虽可得到一些改善,但仍难以完全克服择优取向现象. 对于中子衍射由于使用的样品量多,择优取向对衍射强度的影响,在一般情况下将比 X 射线衍射小.

对于容易产生择优取向的试样,除了必须在实验上采取添加非晶粉末等措施外,还应考虑进行强度校正.

1986 年多拉斯(Dollase)[49]归纳了可用于校正某一晶面 H[表示(hkl)晶面]的择优取向函数$(PO)_H$的关系式如下

高斯峰形单参数函数

$$(PO)_{\mathrm{H}} = \exp(-G\alpha_{\mathrm{H}}^2) \tag{4.48}$$

$$(PO)_{\mathrm{H}} = \exp[G(\pi/2 - \alpha_{\mathrm{H}})^2] \tag{4.49}$$

非高斯峰形单参数函数

$$(PO)_{\mathrm{H}} = \exp(-G\sin^2\alpha_{\mathrm{H}}) \tag{4.50}$$

$$(PO)_{\mathrm{H}} = \exp[-G(1 - \cos^3\alpha_{\mathrm{H}})] \tag{4.51}$$

$$(PO)_{\mathrm{H}} = (G^2\cos^2\alpha_{\mathrm{H}} + G^{-1}\sin^2\alpha_{\mathrm{H}})^{-3/2} \tag{4.52}$$

双参数函数

$$(PO)_{\mathrm{H}} = G' + (1 - G')\exp(-G\alpha_{\mathrm{H}}^2) \tag{4.53}$$

此外,在一些粉末衍射强度计算的实用程序中,也有采用 Mises 分布校正择优取向关系式[50]

$$(PO)_{\mathrm{H}} = \exp(-G\cos2\alpha_{\mathrm{H}}) \tag{4.54}$$

式中 G, G'为待修正的择优取向参数,α_{H} 为晶面倒易矢量 $\boldsymbol{d}_{\mathrm{H}}^*$(即衍射面 H 的法线方向)与择优晶面法线之间相交的锐角.

4.3.9　衍射背底的校正

衍射背底影响衍射线的强度,特别是高角度宽化的衍射线强度. 背底校正的正确性直接影响晶体结构测定的准确性和原子参数的修正. 对于粉末衍射图谱基本上可采用下列两种方法处理衍射背底:

(1) 提取各个 θ_i 位置的背底强度数据,在衍射峰高角度和低角度两侧选择可靠的背底强度线性内插,估算衍射峰的背底而后加以扣除.

(2) 利用含有若干个可修正参数的背底强度随衍射角 θ 变化的经验或半经验函数,不同 θ_i 位置的背底强度可从这一函数关系中计算出来. 目前常用的背底强度函数关系式是

$$(Y_B)_i = \sum_{m=0}^{5} B_m[(2\theta_i/\theta_0) - 1]^m \tag{4.55}$$

式中 θ_0 是给定的角度,例如 $\theta_0 = 90°$,当 $2\theta_i = \theta_0$ 时,θ_0 处背底强度即为 B_0. 修正参数 $B_0, B_1, \cdots, B_m$ 可根据一系列不受衍射峰影响,可靠部分的背底强度 $(Y_B)_i$ 及其相应的 $2\theta_i$ 值,通过最小二乘方法计算得出.

这两种方法各有优缺点. 对于大部分衍射峰背底可以明确确定的简单衍射图谱,上述两种方法都可以得到满意的结果. 但是对于高角度衍射线严重重叠的复杂的衍射图谱,大部分衍射峰的基线不易确定,所以背底的估算就有困难. 在这种情况下,假如用第一种方法扣除背底,在修正结构时,背底通常需要经过多次反复的估算和扣除. 由于背底的偏差难以估算,通常假设为零,这将影响背底扣除的准确性. 这种修正背底的方法虽然比较繁琐,而且可能不很精确,但它的优点是比较

灵活,同时对于同步辐射数据,由于信号/噪音比和分辨率都比较高,背底强度估计比较正确,可获得满意的结果.

用多参数经验或半经验背底强度随衍射角 θ_i 变化关系式,拟合背底加以扣除的第二种方法,由于它可以同时修正背底参数和结构参数,而且可以估算偏差,消除了第一种方法在这方面所面临的困难,因而多项式拟合衍射背底是测定衍射强度优先选择的处理背底的方法. 但是由于通常所用的多项式的参数是经验性的,如果多项式不能完全符合背底强度随衍射角度变化的实验结果,则晶体的测定和原子参数的修正不能得到满意的结果. 在这种情况下,第一种方法扣除背底则成为比较好的方法.

如果有可能的话,把两种方法结合起来,其效果可能会比较满意. 先用一个简单的经验关系式拟合背底,而后再用某些位置可靠的实验结果来判断其偏差. 两种方法结合的优点在于实验可靠背底的偏差最小化. 因此,在修正结构时,固有任意性的影响将会减少.

§4.4　中子衍射强度

热中子固定波长的衍射强度和时间飞行连续波脉冲中子衍射强度计算的关系式不完全相同.

4.4.1　热中子固定波长的衍射强度

多晶中子衍射的峰形符合高斯函数分布. 图4.11是测量的衍射峰与高斯函数计算的峰形的比较[14]. 图中实线是根据高斯函数计算的峰形,黑点为实验测量的数据.

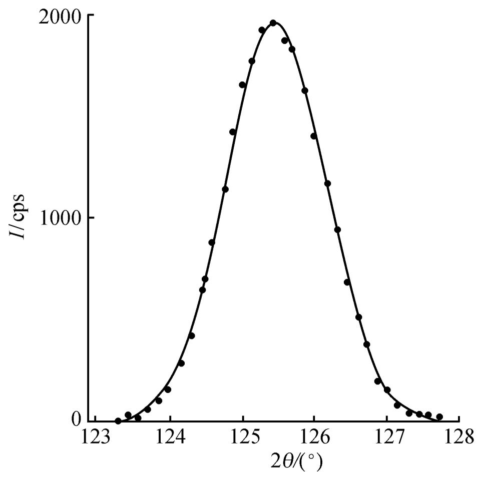


图4.11　中子衍射实验结果(黑点)和高斯函数峰形(实线)的比较

对于圆柱体状的试样,当整个试样泡浴在中子束中时,用 H 表示(hkl)晶面,德拜-谢乐衍射环的积分强度 I_H,除了试样对中子的吸收可忽略外,与 X 射线粉末衍射相似,可用下式表示:

$$I_H = cM_H L_H S_H^2 \tag{4.56}$$

式中 c 为常数(对于给定试样和衍射几何),M_H 为晶面 H 的多重性因子,L_H 为晶面 H 的洛伦兹偏振因子(对于非极化中子束,$L_H = \frac{1+\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta}$;对于极化中子束,$L_H = \frac{1}{\sin^2\theta\cos\theta}$;对于通过单色器后的极化中子束,$L_H = \frac{1+\cos^2 2\alpha\cos^2 2\theta}{\sin^2\theta\cos\theta(1+\cos^2 2\alpha)}$,其中 α 是单色器的布拉格反射角),S 为结构振幅,它是核散射贡献 N 和磁相干散射贡献 J 的总和

$$S_H^2 = N_H^2 + J_H^2 \tag{4.57}$$

$$N_H = \sum_j n_j b_j \exp(-B_j \sin^2\theta/\lambda^2) \sum_r \exp[2\pi i(hx_{j,r} + ky_{j,r} + lz_{j,r})] \tag{4.58}$$

式中 $\sum_j$, $\sum_r$ 分别为不对称晶胞中全部原子的总和及全部等效点位置的总和;h,k,l为晶面的米勒指数;b_j 为 j 原子的相干中子散射长度,表 4.7 列出中子相干散射长度和吸收系数. B_j 为 j 原子的各向同性温度因子;n_j 为 j 原子的占有率;$x_{j,r}$, $y_{j,r}$, $z_{j,r}$为 j 原子在 r 等效点系的原子参数. 磁相干散射截面 J 可表示为

$$J_H^2 = |P_e|^2 - |\hat{e_H} \cdot P_e|^2 \tag{4.59}$$

式中 $\hat{e_H}$ 为在 $\boldsymbol{d}_H^* = h\boldsymbol{a}^* + k\boldsymbol{b}^* + l\boldsymbol{c}^*$ 衍射矢量方向的单位矢量,P_e 为磁结构因子,它可分解为

$$P_e = (A_x + A_y + A_z) + i(B_x + B_y + B_z) \tag{4.60}$$

$$A_x = \frac{e^2\gamma}{2mc^2} \sum_j n_j D_j \exp(-B_j \sin^2\theta/\lambda^2) \sum_r \chi_{i,x,r} \cos 2\pi(hx_{j,r} + ky_{j,r} + lz_{j,r}) \tag{4.61}$$

$$B_x = \frac{e^2\gamma}{2mc^2} \sum_j n_j D_j \exp(-B_j \sin^2\theta/\lambda^2) \sum_r \chi_{i,x,r} \sin 2\pi(hx_{j,r} + ky_{j,r} + lz_{j,r}) \tag{4.62}$$

式中 e,m,c 分别为电子电荷、电子质量和光速;γ 为以核磁子为单位的中子磁矩;D_j 为 j 原子中不成对电子的形态因子; $\chi_{i,x,r}$为 j 原子在 r 等效位置,x 方向上的磁矢量分量,其中下标 x 表示 X,Y 或 Z 方向.

4.4.2　连续波长脉冲中子衍射强度

脉冲中子束包括一个很宽的能量(即波长)范围,并且不同能量的强度不相等,入射中子束强度是波长的函数. 图 4.12 是 Al_2O_3 脉冲中子衍射图谱[51].

表 4.7 中子相干散射长度表

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H 1 −3.74 0.19																	He 2 3.26 —
Li 3 −1.90 40	Be 4 7.79 0.005											B 5 5.30 430	C 6 6.65 0.003	N 7 9.26 1.1	O 8 5.81 0.0001	F 9 5.65 0.006	Ne 10 4.60 0.2
Na 11 3.63 0.28	Mg 12 5.38 0.04											Al 13 3.45 0.13	Si 14 4.15 0.06	P 15 5.13 0.09	S 16 2.85 0.28	Cl 17 9.58 19.5	Ar 18 1.91 0.4
K 19 3.67 1.2	Ca 20 4.70 0.25	Sc 21 12.29 19	Ti 22 −3.44 3.5	V 23 −0.38 2.8	Cr 24 3.64 1.8	Mn 25 −3.73 7.6	Fe 26 9.45 1.4	Co 27 2.49 2.1	Ni 28 10.3 2.7	Cu 29 7.72 2.2	Zn 30 5.68 0.6	Ga 31 7.29 1.8	Ge 32 8.19 1.3	As 33 6.58 2.5	Se 34 7.97 7.4	Br 35 6.79 3.8	Kr 36 7.81 18
Rb 37 7.08 0.42	Sr 38 7.02 0.7	Y 39 7.75 0.83	Zr 40 7.16 0.10	Nb 41 7.05 0.63	Mo 42 6.72 1.4	43 6.8 —	Ru 44 7.03 1.5	Rh 45 5.88 90	Pd 46 5.91 4.0	Ag 47 5.92 36	Cd 48 5.1 2650	In 49 4.07 115	Sn 50 6.23 0.35	Sb 51 5.57 3.2	Te 52 5.80 2.7	I 53 5.28 3.7	Xe 54 4.92 18
Cs 55 5.42 17	Ba 56 5.07 0.6	La 57 8.24 5.3	Hf 72 7.77 61	Ta 73 6.91 13	W 74 4.86 11	Re 75 9.2 50	Os 76 10.7 9	Ir 77 10.6 260	Pt 78 9.60 5	Au 79 7.90 57	Hg 80 12.66 210	Tl 81 8.78 2	Pb 82 9.40 0.1	Bi 83 8.53 0.02	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88 10.0	Ac 89 300	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Uun110	Uuu111	Uub112						

Ce 58 4.84 0.48	Pr 59 4.58 6.7	Nd 60 7.69 26	Pm 61 12.6	Sm 62 0.0 3500	Eu 63 5.3 1600	Gd 64 9.5 20000	Tb 65 7.38 26	Dy 66 16.9 580	Ho 67 8.01 50	Er 68 7.79 120	Tm 69 7.07 71	Yb 70 12.41 30	Lu 71 7.21 85
Th 90 10.52 4.1	Pa 91 9.1	U 92 8.42 2.1	Np 93 10.6 102	Pu 94 620	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	100	101	102	103

图例	
Ni 28	–原子序
10.3	–相干散射长度
27	–吸收系数

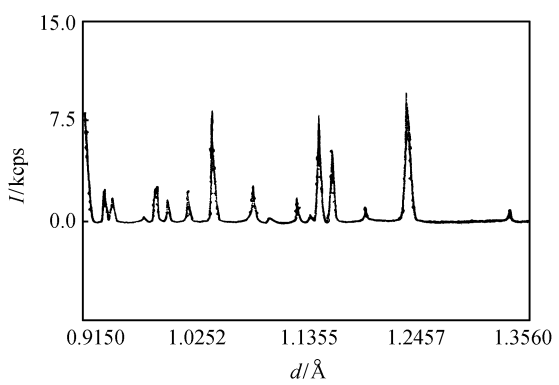


图 4.12　固定散射角 Al_2O_3 脉冲中子衍射图

在飞行时间方法中，固定散射角 2θ，晶面 H 的某一位置 i 的衍射强度 Y_i 随 λ^4 或 d^4 而变化[52]

$$Y_i = cM_H d_H^4 \varphi(\lambda_i) \sin\theta f(\lambda_i) S_H^2 \tag{4.63}$$

式中 c, M_H, S_H 的定义同式(4.56). $\varphi(\lambda_i)$ 是入射中子束强度，它是波长的函数. 反应堆和粒子加速器辐射谱的分布是不同的. 对于反应堆，中子流的分布是

$$\varphi(\lambda_i) = c'T^{-3/2}\lambda^{-5}\exp[-h^2/2m_n k_B T\lambda^2] \tag{4.64}$$

式中 k_B 是玻尔兹曼常数. 当中子有效温度 $T=300\text{K}$ 时，强度的峰值在 1～1.5Å，当波长短于 0.5Å 时，其强度实际上为 0，如图 4.13 所示.

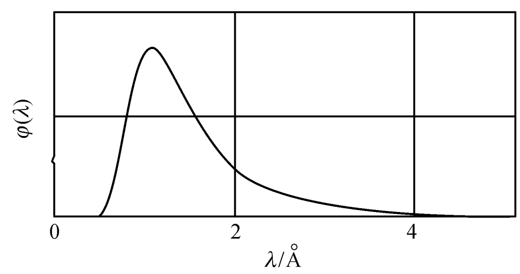


图 4.13　300K 慢化器反应堆的中子流 $\varphi(\lambda)$ 随中子波长 λ 的变化

$f(\lambda)$ 是衍射线的峰形函数. 它与入射中子束的辐射谱分布以及实验的设备条件有关. 有关固定散射角脉冲中子束粉末衍射峰形的讨论见参考文献[53,54].

§4.5　衍射强度的实验测定

4.5.1　测定衍射强度对试样的要求

衍射强度的测定通常有衍射仪探测器法和照相法两种. 作为一般规律，除了

在一些专门分析中或只需要衍射线的峰值的情况外,都应该用衍射线的积分强度作为衍射强度. 衍射线的相对强度 $I(hkl)$ 以及结构中原子参数的精确测定都必须以积分强度的测量作为基础. 在通常的情况下,只有当衍射峰值与相应的积分强度具有某种比例关系时,才可以选用峰值来表示衍射强度.

由于实验条件和试样物理状态的不同,例如几何条件的变化,试样晶粒度的差异,晶体完整性程度的不同,都可以造成衍射峰宽度的变化. 由于宽度的变化又会反过来影响衍射峰值的高度,同时这些因素还难以确定,因此用积分强度是比较可靠的. 下面讨论的实验测定所涉及的主要是积分强度.

为获得准确的衍射强度,样品的制备是十分重要的. 实验用的样品应当是被研究物质巨大数量中的代表样,组成粉末的晶粒大小必须合适,当粉末的晶粒度小于 10^{-5}cm(0.1μm 以下)时,每一个晶粒中的晶面数目减小,使得衍射线宽化并漫散. 晶粒度太大,超过 10^{-2}cm(100μm 以上)时,衍射环呈现不连续的斑点. 晶粒度太大或太小都会影响衍射强度的精确测量. 精确实验对晶粒度的要求取决于实验方法、被射线辐照粉末的数量、晶体的对称性以及辐照时试样转动的情况. 对于德拜-谢乐衍射几何照相,在通常的曝光条件下,样品转动 360°,如果试样的平均颗粒度小于 45μm(相当于可通过 325 网目的筛子),对于大多数物质均能获得均匀平滑的衍射线. 对于高对称的晶体(立方、四方、六角),通过 270 网目,甚至于 200 网目,往往也就足够细了,这是因为多重性因素较大的缘故. 但是,对于低对称性的物质(正交,特别是单斜或三斜晶系),甚至通过 325 网目的筛子之后,仍可能出现带斑点的衍射线,如用布拉格-布伦塔诺衍射几何的衍射仪测量衍射强度,则对粉末就要求更细的颗粒度. 亚力山大(Alexander)[55] 等测量了石英 4 种不同晶粒度粉末(15 ~50μm,5 ~50μm,5 ~ 15μm 和平均颗粒度小于 5μm)的$(10\bar{1}1)$晶面($d=3.34\text{Å}$)的阶梯扫描记录衍射强度,每种颗粒度各有 10 个试样,并尽可能在相同的条件下进行测试. 结果表明,对于 15 ~50μm 的粉末,衍射强度的平均偏差为 18.2%;5 ~50μm 粉末,偏差为 10.1%;5 ~15μm 粉末,偏差为 2.1%;平均颗粒度小于 5μm 的粉末,平均偏差只有 1.2%. 由此可见,如要获得衍射强度的平均偏差小于 1%,对于使用布拉格-布伦塔诺型准聚焦衍射仪收集衍射强度,则要求粉末的颗粒度必须小于 5μm. 通常作为德拜-谢乐衍射法用的通过 325 网目筛子的 45μm 粉末,对于布拉格-布伦塔诺型衍射仪收集衍射强度就显得太粗. 如果在布拉格-布伦塔诺型衍射仪实验中的试样,绕垂直于自身表面的轴进行旋转,会有新的晶粒进入反射位置,使其均匀性得到改善,但其效果不如圆柱状德拜-谢乐法转动试样那么显著.

在制备粉末试样的过程中,为了确保试样能够代表该被研究物质的状态,对于多于两相的块状样品,必须将块状样品研碎,并全部通过筛网,以免由于不同相的硬度不同,过筛时只使容易粉碎的那一相通过筛网,以致所取试样不能代表测试物

质的平均成分. 同时还必须注意避免在制备粉末时带进杂质,对于韧展性良好的金属合金,如非铁磁性可用不锈钢锉刀锉制粉末试样;如样品为铁磁性的,则可用宝石或金刚砂锉具制备样品. 而后再用磁铁将可能在锉磨过程中带入的杂质分离. 对于容易与空气起作用的物质,由于在锉磨过程中容易发热,可用丙酮等有机溶剂进行保护. 有些样品在研磨冷加工过程中会产生晶格的塑性变形和应力,应在适当的温度进行退火,便能获得良好明锐的衍射线的图谱.

4.5.2　探测器响应的非线性

在粉末衍射仪法中,记录衍射强度的探测器响应是否线性,对于衍射强度测量的精确度是十分重要的,特别是采用盖革-米勒计数器,因为它的分辨时间长达 100μs 或更长一些,对于稍大强度衍射线容易发生记数损失现象,由于探测器的计数率主要取决于盖革-米勒计数器的分辨时间,因此,盖革-米勒计数器由于响应的非线性所造成的计数损失,可用下式校正:

$$N = \frac{N_0}{1 - N_0 k\tau} \tag{4.65}$$

式中 N 为真实计数率,N_0 为观察到的计数率,τ 为分辨时间,k 为 X 射线源的波形因数,它总是大于 1,即 X 射线源的强度变化使仪器的有效分辨时间加长.

对于正比计数器、闪烁计数器和固体探测器,它们的分辨时间为微秒数量级,在这种情况下,记录系统的分辨时间主要取决于所联接的记录电路的分辨时间,而计数器本身分辨时间的影响则不大,因此式(4.65)计数率损失的校正关系式就不适用.

对于衍射强度的精确测量,探测系统计数率的线性范围的确定十分重要,通常可用多层金属箔法和吸收因数法加以确定.

1. 多层金属箔法　X 射线通过金属箔后,其强度的衰减满足关系式 $I_t = I_0\exp(-\mu t)$,其中 t 为金属箔的厚度,μ 为线吸收系数,I_t 是强度为 I_0 的 X 射线通过金属箔厚度 t 后的强度. 如果我们选取组分相同、厚度相同的均匀金属箔片作为衰减片,I_t 和 I_0 相应用计数率 N_n 和 N_0 来表示,n 为所用金属箔的片数,则

$$N_n = N_0\exp(-n\mu t_0) \tag{4.66a}$$

式中 t_0 为每一等厚箔片的厚度,μt_0 为常数,取对数得

$$\ln N_n = \ln N_0 - n(\mu t_0) \tag{4.66b}$$

在实验过程中,保持入射 X 射线强度稳定,将金属箔片一片一片地增加,记录其相应的记数率 N_n,将 $\ln N_n$ 对 n 作图,如图 4.14 所示. 直线的斜率是$(-\mu t_0)$,纵坐标截距为 $\ln N_0$,所得曲线的线性部分为衍射强度与计数率呈线性关系. 在探测器线性范围内不发生计数率损失现象.

2. 吸收因数法　用一片适当材料的吸收箔,利用粉末或单晶体所衍射的单色 X 射

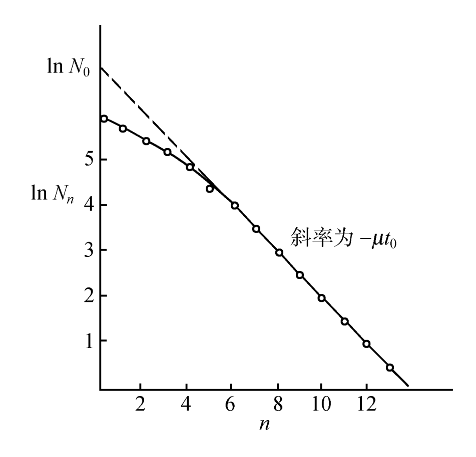


图 4.14　多层箔片法测定探测器的线性范围

线，不断改变入射线的强度，或变换入射狭缝的宽度，测量由晶体反射的强度 I_{0j}. 使一系列不同强度 I_{0j} 的 X 射线通过吸收箔，同时记录其相应的透过的 X 射线强度 I_j，求得到不同计数率下的表观吸收因素 $\mu t = \ln(I_{0j}/I_j)$，用入射 X 射线的实测强度 I_{0j} 对所求得的表观吸收系数 μt 作图，表观吸收因数维持常数的区域，表明在这个区域范围内 I_j 与 I_{0j} 成正比，即为该波长下探测器可记录的线性关系区域，如图 4.15 所示.

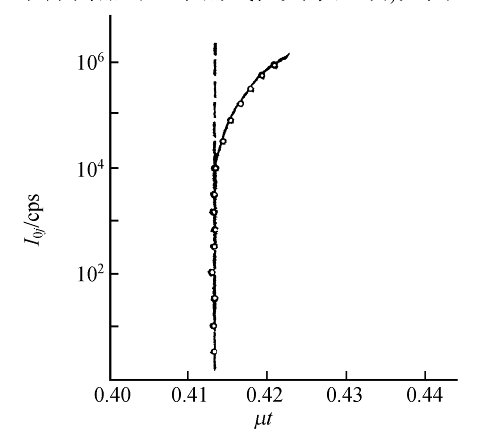


图 4.15　吸收因数法测量探测器的线性范围示意图

I_{0j} 为入射线强度；μt 为表观吸收因素

4.5.3　计数器测量的统计精度

计数器测量统计误差的大小取决于被计数的总量子数. 对时间顺序上属于无规出现的事件，观测到的事件数目 N 与真正的事件平均数 N_0 的标准偏差绝对值

为 $\sqrt{N}$,其相对标准偏差为 $\sqrt{N}/N = 1/\sqrt{N}$,所以要获得一定精度就需要有一定数目的计数.

在粉末衍射收集强度的工作中,当背底的计数率可察觉时,纯净的衍射峰值的误差要大于按上述统计误差的数值. 假如 R 是总计数率对背底计数率的比值,并设 N_T 是衍射峰包括背底的计数率,N_B 为背底记数率,其纯净的衍射峰值相对标准误差 ε 为

$$\varepsilon = \frac{1}{R-1}\left[\frac{R(R+1)}{N_T}\right]^{\frac{1}{2}} = \frac{(N_T + N_B)^{\frac{1}{2}}}{N_T - N_B} \qquad (4.67a)$$

图 4. 16 示出在总计数率与背底计数率的不同比值下,相对标准偏差百分数和概率误差百分数与所需要计数值的关系图. 概率误差 γ 是用来判断测量值可信赖的程度,根据概率理论,它与相对标准偏差 ε 的关系为

$$\gamma = 0.6745\varepsilon \qquad (4.67b)$$

当衍射峰计数率与背底计数率的比值愈大,达到相同的精确度,所需要的计数愈小.

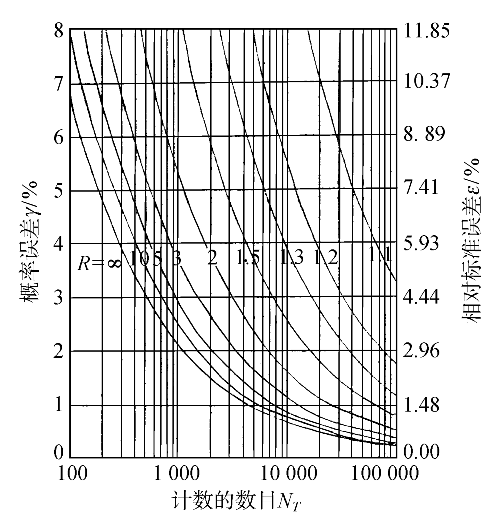


图 4. 16　不同的总计数率与背底计数率比值 R 的测试精度所要求的计数数目 N_T

当测量的强度不是峰值而是积分强度时,上述关于测量中的统计误差值的计算仍然适用,但要注意背底记录的角范围的总和(在峰值两边应当取相等的角范围)必须等于衍射峰的角范围. 例如图 4. 17 所示的衍射峰,衍射峰宽为 2°,在衍射峰低角部分取 1°,如图 4. 17 的 AB,在衍射峰的高角度部分取 1°,如图 4. 17 的 CD. 衍射峰的积分强度 $N_T = 6000$ 计数,背底 $N_B = 1100 + 900 = 2000$ 计数,因此根据式(4. 67a)

$$\varepsilon = \frac{(6000 + 2000)^{\frac{1}{2}}}{6000 - 2000} = 2.24\%$$

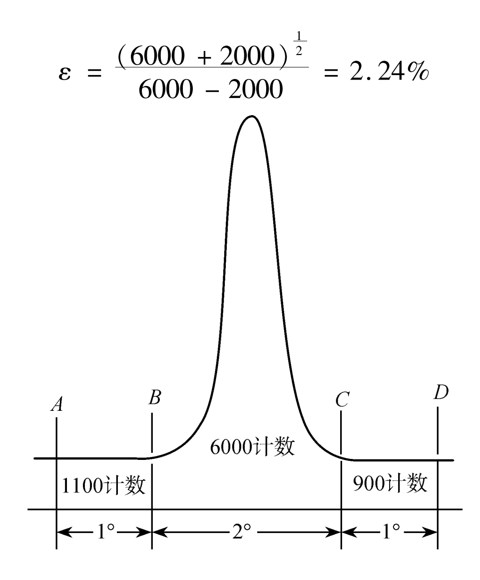


图 4.17 衍射积分强度统计误差计算示例

4.5.4 记录衍射强度方式

用衍射仪记录粉末衍射强度的方法主要有两种:阶梯扫描法和连续扫描法. 在实际工作中采用哪一种方式收集数据,取决于实验的目的. 对于一般性的分析工作,如定性分析等,通常可用连续扫描,它的优点在于速度比较快. 如果需要比较准确的衍射数据,则应采用阶梯扫描的方法. 因为 X 射线管阳极所产生的 X 射线光子,在方向和时间方面都是按无规则方式进行发射的,如以很短时间间隔去测量窄线束的强度,就会发现它是在某一平均水平的上下按统计方式起伏,当测量是在一个较长的时间间隔内进行时,则对平均值的偏差值较小,测量的时间间隔愈长,其偏差将愈小.

不管采用哪种方式收集粉末衍射数据,提高分辨率和增加强度的仪器因素是相互矛盾的,见表 4.8. 表中注有 * 者表示起主要影响的因素,增加水平方向发散度和增厚样品可提高强度,同时对分辨率影响不大.

1. 连续扫描法 试样和探测器以不同的速度按 1∶2 比, 连续转动,其衍射强度是由脉冲平均电路混合成为电流起伏,而后用长图记录仪将探测器的计数数据描绘成曲线.

影响连续扫描法记录衍射强度曲线的实验条件主要有:记录时间常数 RC(s),扫描速度 ω[(°)/min]和接收狭缝宽度 ν(°). 如果时间常数小(小于 3s),计数平均效应小,信号起伏大,衍射强度曲线容易呈现出锯齿状,其最大值或积分强度更接近真值. RC 如太小,则计录器电位计的附加滞后将起作用. 如果时间常

表 4.8　提高分辨本领与提高衍射强度的条件的比较

因素	合理的调整因素	
	提高分辨本领	提高衍射强度
1. 入射线取出角	3°或更低	不低于 6°
2. 试样	薄层粉末	厚层粉末 *
3. 接收狭缝宽度	小 *	大 *
4. 水平方向发散度	中或小	大 *
5. 垂直方向发散度	小	大

* 起主要作用因素

数太大,记录器的响应会出现严重的滞后现象,虽可获得平滑的衍射强度曲线,但衍射峰不能达到应有的高度,即所谓“下冲”现象,峰的位置将向扫描方向移动. 扫描速度慢,可提高精确度,但比较费时间. 如果扫描速率太快,将会出现时间的滞后以及“下冲”现象. 影响衍射强度峰形的第三因素是接收狭缝的宽度 ν,在给定扫描角速度 ω 下,接收狭缝跨过它本身宽度 ν 所需要的时间,表示为接收器在该扫描角速度下的时间宽度 W_t(以 s 为单位)

$$W_t = \nu/\omega(\mathrm{min}) = \frac{\nu}{\omega} \times 60(\mathrm{s}) \tag{4.68}$$

式中 ω 用[(°)/min]表示,ν 用度表示.

用连续扫描法长图纸记录仪记录衍射强度要得到好的实验结果,必须把扫描角速度 ω,接收狭缝宽度 ν 和时间常数 RC 三者配合好. 通常取时间常数等于或小于接收狭缝的时间宽度 W_t 的一半. 表 4.9 是克鲁格(Klug)等建议的各种不同的 ν 和 ω 值时,使用的时间常数 RC 值.

长图记录仪的输出有两种:线性记数率和对数计数率. 线性计数率记录仪的优点在于衍射强度即相对于衍射曲线的高度或面积. 各衍射线积分强度之比即相应于其面积之比,同时便于获得衍射强度最大值的半高宽度,其缺点是被记录的强度范围受到限制. 对数计数率记录仪目前应用得比较少,它只是在定性分析工作和衍射强度相差十分悬殊的工作中得到应用.

表 4.10 列出的是克鲁格(Klug)等建议的用于不同目的,用连续扫描长图记录仪记录衍射线时采用的实验条件.

连续扫描累计计数法记录衍射强度也是一种常用的方法, 例如以 1min 时间扫描某一衍射峰加背底的累计强度 I_{p+b},并在衍射峰的起始位置和终止位置各记录 0.5min 累计背底强度 I_{b1} 和 I_{b2},则衍射峰的强度 $I_p = I_{p+b} - I_{b1} - I_{b2}$.

2. 阶梯扫描法　阶梯扫描法有固定时间和固定计数两种方式记录衍射强度. 固定时间阶梯扫描法是在所要收集强度的衍射峰前后按一定的步宽步进,每一步的步宽选择取决于对实验精度的要求,如每步取 0.01°,0.02°,0.05°,…,也可以在衍射峰值位置取小步宽,在背底位置取大步宽. 在每一步固定位置收集一定时间,

表 4.9　对于各种扫描速度和接收狭缝宽度,建议选择的时间常数 *RC*[8]

扫描速度 $\omega/(°)\cdot\mathrm{min}^{-1}$	接收狭缝 $\nu/(°)$	狭缝的时间宽度 W_t/s	推荐的 RC 最大值/s
2. 0	0. 20	6	3
	0. 10	3	1. 5
	0. 05	1. 5	<1
	0. 025		
1. 0	0. 20	12	6
	0. 10	6	3
	0. 05	3	1. 5
	0. 025	1. 5	<1
0. 5	0. 20	24	12
	0. 10	12	6
	0. 05	6	3
	0. 025	3	1. 5
0. 2	0. 20	60	30
	0. 10	30	15
	0. 05	15	7. 5
	0. 025	7. 5	3. 8

表 4.10　用于不同目的连续扫描的实验条件[8]

测试目的	水平方向发散度 $\gamma/(°)$	接收狭缝宽度 $\nu/(°)$	扫描角速度 $\omega/[(°)\cdot\mathrm{min}^{-1}]$	时间宽度 W_t/s	最大 RC 值/s	相对标准偏差 $(\omega/\gamma\nu)^{1/2}$	记录器刻度
1. 为测得用于定性分析的大角度范围的衍射花样	2	0. 1	2	3	1. 5 ~ 2. 0	3. 16	线性的或对数的
	2	0. 1	1	6	3	2. 24	
2. 为精确测量几个明锐峰的相对积分强度	4	0. 05	1/8	24	12	0. 79	线性的
	4	0. 10	1/4	24	12	0. 79	
	2	0. 05	1/8	24	12	1. 12	
	2	0. 10	1/4	24	12	1. 12	
3. 和 2 相同,但为展宽的峰	4	0. 10	1/4	24	12	0. 79	线性的
	2	0. 20	1/2	24	12	1. 12	
4. 为提高衍射细节的分辨能力	1	0. 02	1/8	9. 6	5	2. 49	线性的
	2	0. 02	1/8	9. 6	5	1. 76	
	2	0. 02	1/4	4. 8	2 ~ 3	2. 49	
5. 为精确测定点阵常数	1	≤0. 035	1/8	≤17	8	≥1. 88	线性的
6. 为测得用于鉴定较少组分的大角范围的衍射花样	4	0. 1	2	3	1	2. 24	对数的

如 1s,2s,…,5s,10s,…,取决于衍射线的强度和对实验精度的要求. 对于强衍射线,其收集时间可以适当减短. 固定计数阶梯扫描法是在衍射线的每一位置都计数到相同的计数 N 值,记录其所需要的时间,用时间的倒数表示衍射线的相对强度. 固定时间阶梯扫描计数法的主要缺点是其相对统计误差 $1/\sqrt{N}$ 要随每一个测量点的强度而异,背底测量的精度比峰值测量的精度要相对地低了很多. 固定计数方式就克服了这一缺点,但对于很弱的衍射线或背底就要花费非常长的时间.

随着电子计算机和自动化技术在衍射技术中广泛应用,就可以把阶梯扫描的步进和记录计数值这种令人厌烦而费时的工作,由人工操作改为计算机自动控制,自动打印输出. 由于阶梯扫描法可获得比连续扫描法更为精确的数据,它虽然费时,但在需要精确衍射数据的工作中,得到了广泛的应用.

4.5.5　照相法衍射强度的测定

照相法是在一个很长的时间内,被测晶体的所有衍射面都同时发生衍射而使胶片感光. 照相法收集强度有两个明显的优点:其一是不需要像衍射仪那样需要高稳定性的 X 射线源. X 射线管输出强度的变化对所有反射强度的影响都是相等的,所以其反射强度可直接进行比较. 另一个优点是由于产生一条衍射线或一个斑点需要非常多的 X 射线光子,使被计数的光子多到足以使统计误差降低到可以忽略的程度,所反射的总能量是真正的平均值. 再者,对于德拜-谢乐照相法,可以调节试样的吸收因素,以使得高角度衍射线和低角度衍射线的衍射强度不至于相差悬殊,便于将所记录的衍射强度调到胶片灵敏度线性范围内.

由于照相法上述这些优点,计算机化的显微光度计在测量衍射强度工作中的应用,胶片性能的改善,提高了分辨率和胶片黑度与曝光量的线性范围. 使得照相法在 X 射线衍射结构分析工作中仍得到应用.

照相底片的黑度不仅取决于曝光量 $E=It$(I 为强度,t 为曝光时间),而且还与其他因素,例如所用的辐射特征、照相底片乳胶的特性以及胶片的冲洗条件等有关. 曝光时间 t 对于所有衍射线都是相同的,所以只要找出曝光量和照相底片黑度之间的关系,就可以确定各衍射线的相对强度. 对于 X 射线互易定理是成立的,即在 35kV,10mA 下曝光 1h 与在 35kV,1mA 下曝光 10h,其曝光量是相同的. 标定衍射强度与照相底片黑度的关系,可用稳定 X 射线源,曝光不同时间来标定. 但由于黑度与照相底片的乳胶特性、显影、定影和冲洗条件有关,显影时间对衍射花样的黑度和反差都有明显的影响,所以黑度校正强度标尺应该在同一张照相底片上,以保证其在同一条件下处理强度标尺和衍射线强度. 如果 X 射线照相底片的感光特征曲线与波长关系不大,则可以用不同于衍射实验的 X 射线波长来制作强度标尺,否则就必须应用相同辐射波长的 X 射线制作强度标尺.

强度标尺的制作方法有两种,一种是分级斑点的强度标尺,在稳定 X 射线源

的条件下,用快门控制不同的曝光时间,例如 1s,2s,3s…. 另一种使用快速旋转的阶梯扇形轮,如图 4.18 所示的制作标尺的装置. 扇形装置由两个半圆盘组成,在其外边有 18 个台阶,每一台阶相当 10°. 在胶片的留空部分曝光相对时间为 1,2,3,…18 强度标,只需在扇形轮(如图 4.18 所示的 2)转动一圈的时间内入射光源强度恒定情况下,曝光时间即相应于强度. 如果扇形轮为连续变化的外边沿,则曝光成连续变化的强度标.

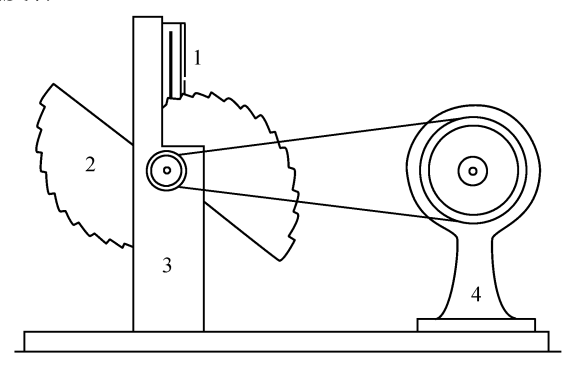


图 4.18　扇形轮 X 射线强度标定装置

1. 铜制留有曝光狭缝的相盒; 2. 阶梯扇形轮; 3. 铅防护板; 4. 马达

对于高精度的 X 射线结构分析工作,应先按通常的方法拍摄衍射花样,在胶片的指定位置,如照片的上下部,挡住射线避免曝光,经衍射实验后的胶片用黑纸包裹,放在强度标定的装置的曝光相盒中(图 4.18 所示的 1)制作强度标尺,整个胶片除留作制作强度标尺的区域外,其余部分均被标定装置的档板遮挡以免曝光. 为获得均匀的 X 射线,标定强度标尺的胶片与 X 射线源要保持相当远的距离,以确保曝光部分 X 射线强度的均匀性,例如 2m 以上,胶片冲洗后,X 射线衍射花样的强度与强度标尺均用计算机化的显微光度计测量.

X 射线与胶片的 AgBr 乳胶起光化学作用,经显影、定影使银粒沉淀,X 射线感光部分的底片变黑,可用显微光度计测量其黑度 D. 显微光度计具有高稳定性的光强 T_0,通过胶片黑度 D 后,透过的光强为 T,则 $T = T_0 e^{-D}$,黑度 D 可用透过光强 T 表示,也可用透过光强的倒数 T^* 表示,$D = \ln(T_0/T) = \ln(T_0 T^*)$,即胶片的黑度为 1 时,只能透过入射光束强度的 36.8%,黑度为 2 时,则仅透过 13.5%.

X 射线衍射胶片的性质不同,黑度 D 与曝光量 E 的关系也不尽相同. 有的 X 射线胶片的黑度 D 与曝光量 E 呈对数关系,其特性曲线如图 4.19 所示. 从图 4.19 可见,即使没有曝光,显影时亦可能出现很小的黑度,它表示乳胶中的“灰雾”,曲线的起始部分称为“趾”,直线部分为“黑度的工作范围”,最上面弯曲部分称为“肩膀”,此处发生过曝光和反转,如果黑度工作范围的直线部分延伸至横轴

上,其交点至横轴的零点称为“惰性区”,惰性区为底片感光速度的指标. 快感光胶片惰性区短,慢感光胶片惰性区较长. 黑度工作范围的斜率 γ(图 4. 19 中示出的 tanϕ) 称为胶片的“伽马值”,它是底片衬度(反差) 的量度.

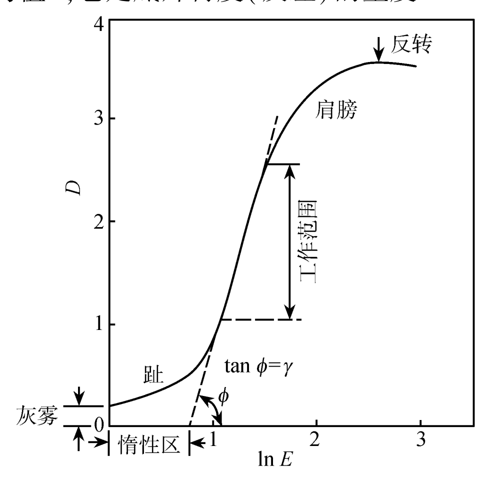


图 4. 19　普通 X 射线胶片黑度 D 与曝光量 E 的对数关系的示意图

另有一部分经特制的 X 射线胶片,其黑度 D 值与曝光量 E 呈线性关系,即 $D = kE + D_0$,D_0 是胶片未曝光区域显影后形成的黑度,如图 4. 20 所示. 在纵坐标上的截距 D_0 ,即灰雾,它是来自 X 射线曝光以外所有使胶片变黑的因素.

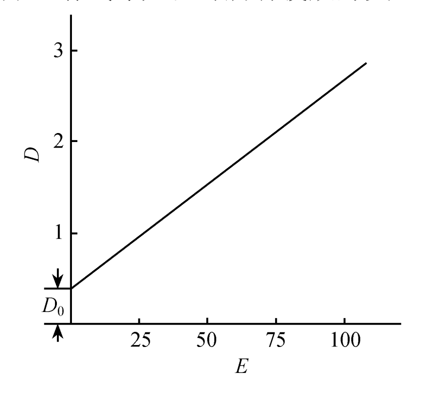


图 4. 20　黑度 D 与曝光量 E 呈线性关系胶片的特性曲线的示意图

在大多数的显微光度计中,电流计的偏转或电位计记录笔位移量都与胶片透射量呈线性关系. T_0 ,T_B 和 T_{L+B} 分别表示胶片未曝光区域、曝光区域背底和衍射线的光学透射率. 把显微光度计的零点定在胶片的未曝光区域,即零点放在 T_0 透射位置,则

$$D_{L+B} = \ln(T_0/T_{L+B}) \tag{4.69}$$

$$D_B = \ln(T_0/T_B) \tag{4.70}$$

如果 D 与 E 呈线性关系,则衍射线的强度 I_L 为

$$\begin{aligned} I_L = I_{L+B} - I_B &= k(E_{L+B} - E_B) \\ &= \frac{k}{K}(D_{L+B} - D_0 - D_B + D_0) \\ &= \frac{k}{K}(D_{L+B} - D_B) \end{aligned} \tag{4.71}$$

即

$$I_L = \frac{k}{K}\left(\ln\frac{T_0}{T_{L+B}} - \ln\frac{T_0}{T_B}\right) = \frac{k}{K}\ln\frac{T_B}{T_{L+B}} \tag{4.72}$$

如果将显微光度计的零点定在胶片背底区域的电流计某一偏转值,同时 D 与 E 仍呈线性关系,则式(4.72)的结果仍然正确,因为在这种情况下:

$$D_{L+B} = \ln\frac{T_B}{T_{L+B}} \tag{4.73}$$

同理

$$I_L = \frac{k}{K}(D_{L+B} - D_B) \tag{4.74}$$

由于

$$D_B = \ln\frac{T_B}{T_B} = 0 \tag{4.75}$$

所以

$$I_L = \frac{k}{K}\ln\frac{T_B}{T_{L+B}} \tag{4.76}$$

因此式(4.76)所表示的结果与零点定在 T_0 的式(4.72)的结果是相同的.

但是必须指出,如果胶片上衍射线的黑度 D 与曝光量 E 不是线性关系时,则应根据强度标尺的 D 与 E 的关系,把胶片黑度 D 转换成相对强度,然后从线条和背底总强度中扣去背底强度,而获得衍射线的强度.

参 考 文 献

[1] Azaroff L V, Buerger M J. The Powder Method in X-ray Crystallography. New York: McGraw-Hill, 1958

[2] Peiser H S et al.. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. London: Chapman & Hall, 1960

[3] D´Eye R W M, Wait E. X-ray Powder Photography in Inorganic Chemistry. London: Butterworths, 1960
[4] 许顺生. 金属 *X* 射线学. 上海: 上海科学技术出版社, 1962
[5] Guinier A. X-ray Diffraction. San Francisco: Freeman, 1963
[6] Lipson H, Steeple H. Interpretation of X-ray Powder Diffraction Patterns. London: Macmillan, 1970
[7] Azaroff L V et al.. X-ray Diffraction. New York: McGraw-Hill, 1974
[8] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd Ed.. New York: John Wiley & Sons, 1974
[9] 梁敬魁. 相与相结构(下册). 北京:科学出版社,1993
[10] Young R A. The Rictveld Method. IUCr. Oxford: Oxford University Press, 1995
[11] Jenkins R, Snyder R L. Introduction to X-ray Powder Diffractometry. New York: John Wiley & Sons,Inc., 1996
[12] 滕风恩,王煜明,姜小龙. X 射线结构分析与材料性能表征. 北京: 科学出版社,1997
[13] Alexander L E. J. Appl Phys., 1954(**25**): 155
[14] Rietveld H M. Acta Cryst., 1967(**22**): 151; J. Appl. Cryst.,1969(**2**):65
[15] Glazer A M et al.. J. Appl. Cryst., 1978(**11**): 165
[16] Young R A. Proceedings of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction held at NBS. Maryland,June (1979),Spec. Publ.,No. 567. Washington,NBS 1980,143 ~ 163
[17] Wiles D B, Young R A. J. Appl. Cryst., 1981(**14**): 149
[18] Malmros G, Thomas J O. J. Appl. Cryst., 1977(**10**): 7
[19] Khattak C P, Cox D E. J. Appl. Cryst., 1977(**10**): 405
[20] Langford J I. J. Appl. Cryst., 1978(**11**): 10
[21] Young R A, Wiles D B. J. Appl. Cryst., 1982(**15**): 430
[22] Hall M M. J. Appl. Cryst., 1977(**10**): 66
[23] Immirzi A. Acta Cryst. A, 1978(**34**): S348
[24] Fichtner-Schmittler H, Meng M L. Krist. Tech., 1978(**13**): 569
[25] Suortti P, Ahtee M, Vnonius L. J. Appl. Cryst., 1979(**12**): 365
[26] Caglioti G et al.. Nucl. Instrum., 1958(**3**): 223
[27] Young R A et al.. J. Appl. Cryst., 1977(**10**): 262
[28] Хейкер Д М, Зевин А С. Рентгеновскиая Дифрактометрия. Москва: Физматгиз, 1963
[29] Блохин М А. Физика Рентгеновских Лучий. 2 изл. Москва: ГИТТА, 1957
[30] Henry N F M et al. (Eds). International Tables for X-ray Crystallography. Birmingham: Kynock Press, Symmetry Group, 1952, Vol 1; Mathematical Tables, 1959, Vol 2; Physical and Chemical Tables, 1962, Vol 3; Revised and Supplementary Table, 1974, Vol 4; Space-Group Symmetry, 1983, Vol A
[31] Sagel K. Takeller Zur Rontgenstrukturanalyse. Berlin: Springer-Verlag, 1958
[32] Hartree D R. Proc. Camb Phil. Soc., 1928(**24**): 89; 111

[33] Fock V. Z. Phys., 1930(**61**): 126
[34] Slater J S. Phys. Rev., 1929(**34**): 1293; 1929(**35**): 210
[35] Thomas L H. Proc. Camb. Phil. Soc., 1926(**23**): 542
[36] Fermi E. Z. Phys., 1928(**48**): 73
[37] Liberman D, Waber J T, Cromer D T. Phys. Rev. A, 1965(**137**): 27
[38] Debye P. Verh. Dcut. Phys. Ges., 1913(**15**): 678;738;857
[39] Debye P. Ann. Phys., 1913 ~ 1914(**43**): 49
[40] Waller I. Z. Phys., 1923(**17**): 398; 1928(**51**): 213
[41] Waller I. Ann. Phys., 1926(**79**): 261; 1927(**83**): 154
[42] 陆学善,梁敬魁. 物理学报,1981(**30**): 1361
[43] 陆学善,梁敬魁. 物理学报,1981(**30**): 1498
[44] Claassen A. Phil. Mag., 1930(**9**): 57
[45] Bradley A J. Proc. Phys. Soc., 1935(**47**): 879
[46] Bond W L. Acta Cryst., 1959(**12**): 375
[47] Weber K. Acta Cryst., 1967(**23**): 720
[48] Moller E, Jensen E. Acta Cryst., 1952(**5**): 345
[49] Dollase W A. J. Appl. Cryst., 1986(**19**): 267 及其引文
[50] Altomore A et al., J. Appl. Cryst., 1994(**27**): 1045 及其引文
[51] Jorgensen J D, Rotella F J. J. Appl. Cryst., 1982(**15**):27
[52] Buras B. Nucleonika, 1963(**8**): 259
[53] Worlton T G et al.. Nucl. Instrum. Methods, 1976(**137**): 331
[54] Cole I, Windsor C G. Nucl. Instrum. Methods, 1980(**171**): 107
[55] Alexander L E, Klug H P, Kummer E. J. Appl. Phys., 1948(**19**): 742

现代物理基础丛书 32

粉末衍射法测定晶体结构

下册：X射线衍射在材料科学中的应用

（第二版）

梁敬魁　编著

科学出版社

现代物理基础丛书 32

粉末衍射法测定晶体结构

下册：X射线衍射在材料科学中的应用

（第二版）

梁敬魁　编著

科学出版社

北京

内 容 简 介

晶体结构是了解固体材料性质的重要基础，X射线粉末衍射法是提供有关晶体结构信息的主要方法之一. 本书除了扼要介绍 X 射线衍射的晶体学基础，化合物结构的晶体化学基本概念，X射线粉末衍射的实验方法，以及衍射线的位置和峰形及强度的测定外，比较系统全面地论述了粉末衍射图谱的指标化，点阵常数的精确测量，粉末衍射测定新型化合物晶体结构的各种方法及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构，固溶体类型与超结构的测定，以及键价理论在离子晶体结构分析中的应用. 重点阐述粉末衍射结构分析从头计算方法.

本书可供从事 X 射线晶体学和材料科学的科技工作者，以及高等院校有关专业的师生参考.

图书在版编目(CIP)数据

粉末衍射法测定晶体结构(下册)/梁敬魁编著. —2 版. —北京: 科学出版社, 2011

(现代物理基础丛书)

ISBN 978-7-03-030473-5

I. ① 粉… II. ① 梁… III. ① 粉末衍射法-晶体结构测定 IV. ① O723

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011) 第 037195 号

责任编辑: 钱 俊 刘延辉 / 责任校对: 刘小梅
责任印制: 钱玉芬 / 封面设计: 王 浩

科学出版社 出版
北京东黄城根北街 16 号
邮政编码: 100717
http://www.sciencep.com

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003 年 4 月第 一 版 开本: B5 (720 × 1000)
2011 年 3 月第 二 版 印张: 43 1/2
2011 年 3 月第二次印刷 字数: 832 000
印数: 3 001—5 500

定价: **98.00** 元(上、下册)

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

第二版前言

本书结合著者多年来从事 X 射线粉末衍射工作的实践经验和积累编著而成. 主要阐述 X 射线粉末衍射图谱的指标化、点阵常数的精确测量、粉末衍射法测定新物相的晶体结构的各种方法, 特别是根据粉末衍射数据从头算方法, 以及里特沃尔德(Rietveld)法全谱拟合修正晶体结构等. 为广大从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生提供参考.

本书第一版于 2003 年 4 月由科学出版社出版, 面世后受到有关科技工作者的欢迎, 早已脱销. 在中国科学院物理研究所饶光辉研究员、陈小龙研究员、中国物理学会 X 射线衍射专业委员会和相图专业委员会的大力支持以及科学出版社刘延辉博士的推动下, 本书得以再版. 再版书主要作了如下更改:

1. 改正了原书第一版中一些书写、印刷的疏漏和错误.

2. 对个别表述不清部分, 作了文字的修改和补充.

3. 增添了部分国内近期利用 X 射线粉末数据, 单晶结构分析方法从头算测定新物相晶体结构的研究结果, 以及对非等效本征重叠的衍射强度合理分配方法的探讨.

4. 增加了化合式的索引, 并充实了主题词的索引内容.

本书再版得到黄懋容同志协助仔细校对全书并提出宝贵意见, 王刚同志提供国内近几年应用从头算方法测定新物相晶体结构有关结果, 钱俊同志对本书再版进行了认真的编辑和审定. 借此机会对本书再版付出辛勤劳动和大力支持的同志们表示衷心的感谢.

由于编著者学术水平所限, 再版书虽经再次审校, 可能还难免存在不足和错误,恳请广大读者批评指正.

梁敬魁

2010 年 10 月

第 一 版 序

材料科学是固体物理、固体化学、冶金学、陶瓷学等多学科相互交叉和渗透的结果，是当前的重要研究领域之一. 物质宏观的物理和化学性质与其组成材料的组分和微观晶体结构密切相关. 对物质晶体结构的了解，将有助于在物质内部微观结构、原子水平的基础上，阐明物质各种性能的机制，并为改善材料的性能、探索新型材料和促进材料科学的发展提供重要的科学基础.

测定固体物质晶体结构广泛应用的有效方法是 X 射线单晶结构分析法. 然而，许多固体材料难以或不可能获得满足单晶结构分析所需要的单晶体尺寸和质量. 同时新材料探索初期和通常使用的固体材料，也往往是多晶的形态. 在这种情况下，特别是复合材料、纳米材料等，有关晶体结构的信息实质上主要来自晶体粉末衍射的数据. 近代，由于粉末衍射实验设备条件的改善，大功率 X 射线源和高分辨衍射仪的问世，平行光源、同步辐射光源和中子衍射的应用等，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率，以及近代计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善，且辅以物理分析方法的应用，使应用粉末衍射数据测定晶体结构成为可能.

梁敬魁院士大学阶段师从我国著名结构化学家卢嘉锡院士，随后作为前苏联科学院 Н. В. Агеев 院士的研究生，从事固体材料基础研究工作，获苏联科学院技术科学副博士学位. 回国后，他在中国科学院物理研究所作为我国第一代晶体学家陆学善院士的助手，开展 X 射线晶体学的研究工作. 他在晶体结构化学、材料科学和 X 射线晶体学方面具有广泛和深厚的基础. 特别是在粉末衍射法测定晶体结构和点阵常数的精确测量方面具有较高的造诣. 曾在国内外重要学术杂志发表有关金属合金体系、无机盐体系、氧化物体系等的合成，相关系和晶体结构的论文、综述等300 余篇. 著有《相图与相结构》（上、下册）和《高 T_c氧化物超导体系相关系和晶体结构》. 该书是在《相图与相结构》（下册）的基础上，结合他 40 余年从事 X 射线粉末衍射工作实践经验和积累，以及国际上新近 X 射线粉末衍射法测定晶体结构的发展概况和进展编著而成的，具有特色.

该书内容丰富，层次清晰，叙述深入浅出，理论联系实际，基本概念阐述清楚，实验方法介绍具体详细，引用文献充分，所选用的实例很多是作者本人研究工作的结果. 这是一部具有较高学术水平和实用价值的好书. 目前我国进口大量粉末衍射仪，但它们主要被用于进行物相鉴定和部分用于测定已知晶体结构的材料的点阵常数工作，用于开展晶体结构分析工作的却很少. 该书的出版为有效地

开展粉末衍射法测定晶体结构和推动材料科学基础研究工作的发展必将起到积极的促进作用.

该书对从事晶体学和材料科学的科技工作者、教师、研究生和高年级大学生来说，他们无疑将会从该书中获得益处.

中国科学院院士
梁栋材
2002 年春

第一版前言

材料是人类文明的物质基础和重要支柱，材料性能的优劣直接影响国民经济、国防建设的发展和科学技术进步的深度和广度. 材料科学是固体物理、固体化学、物理化学、冶金学、陶瓷学、有机化学等多学科相互交叉和渗透的结果，它是发展新型材料、提高材料性能、降低材料生产成本和合理使用现有材料的基础. 材料的性能很大程度上取决其微观结构. 1895 年伦琴发现 X 射线，随后劳厄以及布拉格父子等对其性质和应用的进一步研究，使之成为研究微观结构的重要方法.

根据 X 射线与物质的相互作用，在材料科学中形成了广泛应用的三个主要分析领域：利用不同元素对 X 射线的不同吸收效应，用以检查、发现物体内部的缺陷及其形态的 X 射线透视学；利用高能 X 射线来撞击物质时，会激发出相应于物体中所含元素的特征 X 射线，根据激发出 X 射线的波长和强度，用以测定材料的化学组成和含量的 X 射线荧光光谱术；由于 X 射线的波长与晶体中的原子间距属同一数量级，应用 X 射线在晶态和非晶态物质中的衍射和散射效应，进行物质结构分析的 X 射线衍射术. 基于 X 射线分析技术研究物质的非破坏性，对物质微观结构和缺陷的灵敏性，以及对组分、结构和缺陷等参数的单一对应性和可定量测定性，使其在材料科学中得到了广泛应用. 它对改善材料的性能，促进材料科学的发展起到了重要的作用.

物质的宏观物理和化学性质与其微观的晶体结构密切相关，晶体结构是研究固体物性理论的基础. 广泛应用的测定晶体结构主要的有效方法是 X 射线单晶结构分析法，然而由于晶体中孪生等缺陷的存在，许多固体材料有时难以获得满足单晶结构分析所需要的晶体的尺寸和质量，而且获得完整、理想的单晶也是一件很费精力和时间的工作. 同时在新型材料的研制过程中，通常新型材料的发现，以及常用的固体材料亦多属于多晶状态，为加速研究工作的进展，以及复合材料和纳米材料等都只能在多晶状态下进行研究和测定其晶体结构. 因此，X 射线粉末衍射法成为提供固体物质结构信息的重要手段，并在实际工作中得到广泛的应用.

X 射线粉末衍射提供了了解物质不完整性的衍射线峰形，测定点阵常数的衍射位置以及用以计算结构振幅（或原子位置）的衍射强度. 粉末衍射将单晶体的三维衍射重叠为一维的衍射图谱，丢失了大量的结构信息. 粉末衍射法研究晶体结构的主要困难是衍射线的重叠，特别是低对称性、单胞体积大的晶体，除了由

于结构本征的同一面间距值的重叠外，还存在着大量特别是高衍射角位置晶面间距值相近的衍射线的重叠. 这在早期干扰了粉末衍射法在研究晶体结构方面的应用. 从20世纪80年代后期开始，由于近代实验设备条件的改善，大功率X射线源，高分辨X射线衍射仪的问世，同步辐射源和中子衍射的应用，大大提高了粉末衍射图谱的分辨率和衍射数据的完整性，以及计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善，近代物理方法，例如红外和Raman光谱、Mössbauer谱、二次谐波和压电性能测量等辅助手段的应用，使粉末衍射法测定比较复杂的晶体结构成为可能. 例如，目前已有可能应用X射线衍射、同步辐射与中子衍射相结合收集粉末衍射数据，用从头计算法测定单胞体积为2500Å^3，200个原子参数的化合物的晶体结构.

本书是根据编著者在多年从事X射线粉末衍射对固体功能材料相图、相变和晶体结构研究工作经验积累以及拙著《相图与相结构》(下册) 一书有关内容的基础上，结合新近国际上对X射线粉末衍射法测定晶体结构的概况和进展，撰写而成的. 本书着重实用性和对基本概念的介绍，力图做到理论联系实际，比较系统、全面地介绍粉末衍射法测定晶体结构的相关的理论基础，实验方法和实际应用. 全书分九章阐述：第一、二两章主要论述结构分析的晶体学基础和化合物晶体结构的基本概念. 第三、四两章介绍X射线粉末衍射各种主要的实验方法和衍射数据的收集和处理. 以下五章分别介绍粉末衍射图谱的指标化，晶体点阵常数的精确测量，粉末衍射法测定新型化合物晶体结构各种方法，重点讨论粉末衍射图谱重叠峰的分离和应用粉末衍射数据、单晶结构分析方法和从头计算法测定晶体结构. 随后介绍固溶体结构与超结构的测定，以及里特沃尔德 (Rietveld) 法修正晶体结构和键价理论. 本书既可供从事X射线晶体学和材料科学研究的科技工作者参考，也可作为高等院校有关专业师生，特别是研究生的教学参考书和教学用书.

本书承蒙梁栋材院士撰写序言. 在编写过程中，中国科学院物理研究所和凝聚态物理中心领导王恩哥等教授、《物理学报》编辑部主任章志英编审给予了大力支持和帮忙，陈小龙、饶光辉、古元新等同志与编著者进行了有益讨论并提出了建议，黄懋容同志协助校阅全书和提出了宝贵意见，科学出版社李义发编审对本书稿进行了认真编辑与审定. 此外，还要特别指出的是，本书得以顺利出版，与中国科学院出版基金委员会和中国科学院物理研究所的及时资助是分不开的. 借此机会，对他们付出的辛勤劳动和大力支持表示衷心的感谢.

由于编著者学术水平所限，且参考资料很多，难以全面概括，书中不足和错误之处在所难免，恳请广大读者批评指正.

梁敬魁

2002年2月

目　　录

第五章　粉末衍射图谱的指标化

粉末相指标化工作是晶体结构分析和点阵常数测定的基础. 它的实质是在倒易空间内,根据一组 $\sin^2\theta$ 值来构成一个三维的倒易点阵,求解每一个点阵点对应于粉末相的可能衍射线的面指数. 因此,除了要求衍射数据的完备性外,还必须具有足够的准确性. 当待测物相的晶系为已知,或假设晶体属于某一晶系时,就可以着手进行衍射线的指标化工作. 虽然目前已有多种计算机程序可进行未知物相的指标化工作,但计算机程序仅是一种计算方法,因此仍有必要在本章对各种指标化方法加以介绍[1~9],以便了解各种指标化方法所依据的原理和推理思路,以及可能解决的问题和遇到的困难.

§5.1　粉末衍射数据的唯一性、完备性和准确性

未知物相衍射数据的唯一性、完备性和准确性是关系到指标化结果正确性与否的关键. 所谓唯一性指的是作为指标化的衍射线只属于一个相,不存在杂质,特别是低角度的衍射线. 一般可通过纯化试样,或在该相的组分周围,收集若干试样的衍射数据,加以比较,以确定该待标定相所具有的衍射线. 所谓完备性就是收集尽可能完全的衍射数据. 特别是对于容易形成超结构的物质,由于超结构衍射线强度较弱,易被遗漏造成指标化结果的不正确性. 为尽可能地收集待标定物质的全部衍射线,通常用经过晶体单色器单色化后的单色辐射作为 X 射线光源,或用衍射仪增加阶梯扫描的时间,以提高灵敏度和分辨率. 所谓准确性就是对衍射线位置的准确测定,一般要求 $\Delta\sin^2\theta$ 的偏差为 ±0.0005 或更好. 对于粉末衍射数据的指标化,具有决定意义的是作为基线的低角度衍射线. 低角度的衍射线受试样的吸收误差、偏心误差等系统误差的影响较大,必须用内标校正. 作为标准物质的要求是其点阵常数要准确知道,衍射线分布均匀,容易获得纯试样,吸收系数小,不致影响试样衍射线的出现和尽量避免衍射线的重叠. 标准样品的点阵常数必要时要经过热膨胀系数的校正. 常用作为内标的物质有:纯 LaB_6, $a(20℃)=4.15695Å$. 纯 Si, $a(20℃)=5.43054Å$. 纯 NaCl, $a(20℃)=5.6393Å$. 纯 Al, $a(20℃)=4.04945Å$. 等等. 其中 LaB_6 的空间群为 $Pm3m$. 属简单立方点阵,衍射线分布均匀,作为较正待测相衍射位置的标准物质是比较理想的. 标准试样与待测样品的粒度最好不超过 5μm,两种物质混合必须均匀. 在照片上可获得两套衍射花样,一套是标准物质的,另一套是试样的衍射线. 用标准物质的 $\Delta\sin^2\theta$(或 Δd, $\Delta\theta$ 等)对 $f(\theta)$ 作图,从而用内插或外推校正待测物质的衍射线的位置. 也可以从标准物质的衍射线求

出该衍射实验条件下的吸收与偏心流移常数,而后用计算机程序校正试样的全部衍射线位置.

§5.2　新相所属晶系的确定

如果用通用计算机指标化程序进行指标化,原则上不必确定新相所属的晶系,只须按所编制程序的要求输入实验数据,让计算机逐个晶系进行计算,最后输出结果,但这样做须花费较多的计算时间,同时也须要从多解的结果中选取合理的解. 如果能预先确定新相所属的晶系,则可以选择相应的方法和计算程序进行指标化,获得可靠的结果. 因此新相所属的晶系,在指标化和晶体结构的测定的工作中仍是十分重要的.

晶体所属的晶系可根据该晶体物理性质例如电、光、热等性能的各向性质来判断,但其中大部分宏观物理量都必需用单晶体测量. 然而晶体的热膨胀系数则可以利用粉末衍射法测定. 不同晶系晶体的热膨胀,各向的性质是不同的. 对于立方晶系,热膨胀是各向同性的. 对于其他晶系,热膨胀系数为各向异性. 可利用不同晶系热膨胀系数的这一特点,在没有相变的情况下,摄取新相多晶试样在不同温度(至少相差200℃以上)的衍射数据,从衍射线的位移 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 的情况来判断新相所属的晶系[10]

$$\frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta \tag{5.1}$$

5.2.1　立方晶系

对于立方晶系有

$$\frac{\Delta d}{d}=\frac{\Delta a}{a}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta \tag{5.2a}$$

式中 $\cot\theta$ 前面的负号表示点阵膨胀时,衍射角向低角度移动. 平均线膨胀系数 $\alpha=\frac{1}{a}\frac{\Delta a}{\Delta T}$,有

$$\frac{\Delta a}{a}=\alpha\cdot\Delta T \tag{5.2b}$$

由于立方晶系的膨胀系数 α 各向同性,对于所有衍射线的 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 是相同的. 因此,只要摄取相差150~200℃的两张衍射照片,如果 $\cot\theta_{hkl}\cdot\Delta\theta_{hkl}$ 为常数,就可以很容易地判断该新相属立方晶系.

5.2.2　单轴晶系

1. 四方晶系

$$\frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta=\frac{\frac{h^2+k^2}{a^2}\cdot\frac{\Delta a}{a}+\frac{l^2}{c^2}\cdot\frac{\Delta c}{c}}{\frac{h^2+k^2}{a^2}+\frac{l^2}{c^2}} \tag{5.3}$$

四方晶系的 x 轴向与 z 轴向的线膨胀系数分别为

$$\left.\begin{aligned}&\alpha_a=\alpha_{(100)}=\alpha_{(010)}=\frac{1}{a}\frac{\Delta a}{\Delta T}\\&\frac{\Delta a}{a}=\alpha_a\cdot\Delta T\\&\alpha_c=\alpha_{(001)}=\frac{1}{c}\frac{\Delta c}{\Delta T}\\&\frac{\Delta c}{c}=\alpha_c\cdot\Delta T\end{aligned}\right\}\tag{5.4}$$

因此,对于($hk0$)和($00l$)的衍射线分别为

$$\left.\begin{aligned}-\cot\theta_{hk0}\cdot\Delta\theta_{hk0}=\alpha_a\cdot\Delta T\\-\cot\theta_{00l}\cdot\Delta\theta_{00l}=\alpha_c\cdot\Delta T\end{aligned}\right\}\tag{5.5}$$

而对于(hkl)的衍射线,则为

$$-\cot\theta_{hkl}\cdot\Delta\theta_{hkl}=\left(\frac{\dfrac{h^2+k^2}{a^2}\alpha_a+\dfrac{l^2}{c^2}\alpha_c}{\dfrac{h^2+k^2}{a^2}+\dfrac{l^2}{c^2}}\right)\cdot\Delta T\tag{5.6}$$

2. 六角晶系(包括三角晶系用六角坐标表示)　在不同温度下,不同面指数的衍射线的位移分别为

$$\left.\begin{aligned}-\cot\theta_{hk0}\cdot\Delta\theta_{hk0}=\alpha_a\cdot\Delta T\\-\cot\theta_{00l}\cdot\Delta\theta_{00l}=\alpha_c\cdot\Delta T\end{aligned}\right\}\tag{5.7}$$

$$-\cot\theta_{hkl}\cdot\Delta\theta_{hkl}=\left(\frac{\dfrac{h^2+hk+k^2}{a^2}\alpha_a+\dfrac{l^2}{c^2}\alpha_c}{\dfrac{h^2+hk+k^2}{a^2}+\dfrac{l^2}{c^2}}\right)\cdot\Delta T\tag{5.8}$$

由于四方和六角晶系晶体的热膨胀系数各向异性,$\alpha_a\neq\alpha_c$. 当 $\alpha_a>\alpha_c$ 时,则

$$|\cot\theta_{hk0}\cdot\Delta\theta_{hk0}|>|\cot\theta_{hkl}\cdot\Delta\theta_{hkl}|>|\cot\theta_{00l}\cdot\Delta\theta_{00l}|$$

当 $\alpha_a<\alpha_c$ 时,有

$$|\cot\theta_{00l}\cdot\Delta\theta_{00l}|>|\cot\theta_{hkl}\cdot\Delta\theta_{hkl}|>|\cot\theta_{hk0}\cdot\Delta\theta_{hk0}|$$

因此,如果所得的各衍射线的位移 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 不尽相同,但其中有二组二条以上的衍射线的位移 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 值是相同的,同时其他衍射线的 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 值又介于这两组之间的话,则很可能晶体属于单轴晶系(四方、三角、六角晶系).

表5.1列出的是 Zn 在相差 150℃,直径为 80mm 时的德拜-谢乐照相机 Cu$K\alpha$ 衍射所得结果.

在表5.1中,1)为 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 最大者,出现3次;2)为 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 最小者,出现3次;其余的 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 值介于这二者之间,可见该试样应属于中级晶系. 从表5.1中

还可看出,当试样的线膨胀系数相差较大时,摄取两张衍射照片的温差可适当地减小. 如果试样的线膨胀系数相差较小,则应适当加大两次照相温度的差别.

表 5.1　Zn 在相差 150℃部分衍射结果

衍射线位移量/mm	辐　射	$\cot\left(\theta+\frac{\Delta\theta}{2}\right)\Delta\theta/10^{-3}$	hkl
1.19	Cu$K\alpha$	9.14[1)]	002
0.30	Cu$K\alpha$	2.15[2)]	100
0.54	Cu$K\alpha$	3.40	101
1.11	Cu$K\alpha$	5.40	102
1.89	Cu$K\alpha$	6.76	103
0.61	Cu$K\alpha$	2.16[2)]	110
2.90	Cu$K\alpha$	9.14[1)]	004
1.30	Cu$K\alpha$	3.72	112
0.77	Cu$K\alpha$	2.16[2)]	200
0.95	Cu$K\alpha$	2.51	201
3.00 3.01	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	7.53	104
1.48 1.48	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	3.40	202
5.08 5.09	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	8.02	105
3.78 3.81	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	5.90	114
4.77 4.84	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	5.40	204
9.35 9.53	Cu$K\alpha_1$ Cu$K\alpha_2$	9.13[1)]	006

注:1) 在 cotθ· Δθ 最大值, 出现 3 次; 2) 为 cotθ· Δθ 最小值, 出现 3 次.

5.2.3　正交晶系

当温差为 ΔT 时,$(h00)$,$(0k0)$,$(00l)$和(hkl)衍射线的位移量分别为

$$\left.\begin{aligned}-\cot\theta_{h00}\cdot\Delta\theta_{h00}&=\alpha_a\Delta T\\-\cot\theta_{0k0}\cdot\Delta\theta_{0k0}&=\alpha_b\Delta T\\-\cot\theta_{00l}\cdot\Delta\theta_{00l}&=\alpha_c\Delta T\end{aligned}\right\}\tag{5.9}$$

和

$$-\cot\theta_{hkl}\cdot\Delta\theta_{hkl}=\left(\frac{\frac{h^2}{a^2}\alpha_a+\frac{k^2}{b^2}\alpha_b+\frac{l^2}{c^2}\alpha_c}{\frac{h^2}{a^2}+\frac{k^2}{b^2}+\frac{l^2}{c^2}}\right)\cdot\Delta T\tag{5.10}$$

在这种情况下,可出现三组相同的 cotθ· Δθ 值和介于它们之间的 cotθ· Δθ 值.

对于单斜晶系和三斜晶系虽然原则上也可以用热膨胀系数的各向异性来判

断. 但由于轴间夹角 α,β,γ 也随温度而变化,从每一条衍射线 $\cot\theta\cdot\Delta\theta$ 值,难以看出其存在的规律性,判断其所属的这类晶系比较困难.

当待标定的物质被确定其所属的晶系后,就可着手采用相应的方法对其衍射图谱进行指标化.

§5.3　立方晶系面指数标定法[11]

5.3.1　$\sin^2\theta$(或 d^2)比值法

这一方法仅适用于立方晶系. 对于立方晶系

$$\frac{1}{d_i^2}=\frac{h_i^2+k_i^2+l_i^2}{a^2}=\frac{N_i}{a^2}\quad(i=1,2,\cdots,n)$$

$$\frac{d_1^2}{d_i^2}=\frac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}=\frac{N_i}{N_1}\tag{5.11}$$

式中 d_1 是第一条衍射线的面间距,d_i 是第 i 条衍射线的面间距.

从式(5.11)可见,对于立方晶系,一系列衍射线的 $\sin^2\theta_i$(或 d_i^2)对第一条衍射线 $\sin^2\theta_1$(或 d_1^2)的比值将等于一系列可能有的面指数(hkl)平方和对第一条衍射线面指数平方和的比值. 因此可以从$\dfrac{\sin^2\theta_i}{\sin^2\theta_1}\left(或\dfrac{d_1^2}{d_i^2}\right)$的比值来标定立方晶系衍射线的面指数.

表5.2 列出的是立方晶系 N_i/N_1 的比值表,表中包括第一条衍射线属于(100),(110),(111),(200),(210),(211),(220),(300)和(221),(310),(311),(222),(320),(321),(400)的比值. 把实验结果和表5.2 比值相比较,如待测相属于立方晶系,即可把衍射线指标化. 但有时由于低角度的衍射线受偏心和吸收因数的影响较大,产生较大的误差,可能造成 N_i/N_1 的实测比值随着衍射角的增加愈偏离表5.2 值,在这种情况下可采取分段指标化法,可选择较高角度的衍射线作为基准进行计算.

表5.3 列出的是 $MgAl_2O_4$ 尖晶石的衍射数据,把表5.3 的 d_1^2/d_i^2 值与表5.2 相比较时就可以发现,当第一条衍射线标定为(111)时,其他的衍射线也就可以获得指标化. 由此可见,这一方法即使第一条衍射线不属于(100)的大点阵常数的立方晶系,也是十分容易成功指标化的.

5.3.2　计算尺法

计算尺上部的 A 尺的刻度读数和下部 D 尺的刻度读数的平方成正比,即 D 尺上读数的平方根可在对应的 A 尺上读出,计算尺中部可移动的 C 尺是倒数尺, 其

表 5.2　立方晶系可能有的面指数（hkl）平方和的比值 N_i/N_1

hkl	点阵类型	100 (1)	110 (2)	111 (3)	200 (4)	210 (5)	211 (6)	220 (8)	300 221 (9)	310 (10)	311 (11)	222 (12)	320 (13)	321 (14)	400 (16)
100		1													
110	I	2	1												
111	F	3	1.5	1											
200	I,F	4	2	1.33	1										
210		5	2.5	1.67	1.25	1									
211	I	6	3	2	1.5	1.2	1								
220	I,F	8	4	2.67	2	1.6	1.33	1							
300,221		9	4.5	3	2.25	1.8	1.5	1.12	1						
310	I	10	5	3.33	2.5	2	1.67	1.25	1.11	1					
311	F	11	5.5	3.67	2.75	2.2	1.83	1.37	1.22	1.10	1				
222	I,F	12	6	4	3	2.4	2	1.5	1.33	1.20	1.09	1			
320		13	6.5	4.33	3.25	2.6	2.17	1.62	1.44	1.30	1.18	1.08	1		
321	I	14	7	4.67	3.5	2.8	2.33	1.75	1.56	1.40	1.27	1.17	1.08	1	
400	I,F	16	8	5.33	4	3.2	2.67	2	1.78	1.60	1.45	1.33	1.23	1.14	1
410,322		17	8.5	5.67	4.25	3.4	2.83	2.12	1.89	1.70	1.55	1.42	1.31	1.21	1.06
411,330	I	18	9	6	4.5	3.6	3	2.25	2.00	1.80	1.64	1.50	1.38	1.29	1.13
331	F	19	9.5	6.33	4.75	3.8	3.17	2.37	2.11	1.90	1.73	1.58	1.46	1.36	1.18
420	I,F	20	10	6.67	5	4	3.33	2.5	2.22	2.00	1.82	1.67	1.54	1.43	1.25
421		21	10.5	7	5.25	4.2	3.5	2.62	2.33	2.10	1.91	1.75	1.62	1.50	1.31
332	I	22	11	7.33	5.5	4.4	3.67	2.75	2.44	2.20	2.00	1.83	1.69	1.57	1.38
422	I,F	24	12	8	6	4.8	4	3	2.67	2.40	2.18	2.00	1.85	1.71	1.50
500,430		25	12.5	8.33	6.25	5	4.17	3.12	2.78	2.50	2.27	2.08	1.92	1.79	1.56
510,431	I	26	13	8.67	6.5	5.2	4.33	3.25	2.89	2.60	2.36	2.17	2.00	1.86	1.63
511,333	F	27	13.5	9	6.75	5.4	4.5	3.37	3.00	2.70	2.45	2.25	2.08	1.93	1.69
520,432		29	14.5	9.67	7.25	5.8	4.83	3.62	3.22	2.90	2.64	2.42	2.23	2.07	1.81
521	I	30	15	10	7.5	6	5	3.75	3.33	3.00	2.73	2.50	2.31	2.14	1.88
440	I,F	32	16	10.67	8	6.4	5.33	4	3.56	3.20	2.91	2.67	2.46	2.29	2.00
522,441		33	16.5	11	8.25	6.6	5.5	4.12	3.67	3.30	3.00	2.75	2.54	2.36	2.06
530,433	I	34	17	11.33	8.5	6.8	5.67	4.25	3.78	3.40	3.09	2.83	2.62	2.43	2.13
531	F	35	17.5	11.67	8.75	7	5.83	4.37	3.89	3.50	3.18	2.92	2.69	2.50	2.19
600,442	I,F	36	18	12	9	7.2	6	4.5	4.00	3.60	3.27	3.00	2.76	2.57	2.25
610		37	18.5	12.33	9.25	7.4	6.17	4.62	4.11	3.70	3.36	3.08	2.85	2.64	2.31
611,532	I	38	19	12.67	9.5	7.6	6.33	4.75	4.22	3.80	3.45	3.17	2.92	2.71	2.38
620	I,F	40	20	13.33	10	8	6.67	5	4.44	4.00	3.64	3.33	3.08	2.86	2.50
(443,621 540)		41	20.5	13.67	10.25	8.2	6.83	5.12	4.56	4.10	3.73	3.42	3.15	2.93	2.56
541	I	42	21	14	10.5	8.4	7	5.25	4.67	4.20	3.82	3.50	3.23	3.00	2.63
533	F	43	21.5	14.33	10.75	8.6	7.17	5.37	4.78	4.30	3.91	3.58	3.31	3.07	2.69
622	I,F	44	22	14.67	11	8.8	7.33	5.5	4.89	4.40	4.00	3.67	3.38	3.14	2.75
630,542		45	22.5	15	11.25	9	7.5	5.62	5.00	4.50	4.09	3.75	3.46	3.21	2.81
631	1	46	23	15.33	11.50	9.2	7.67	5.75	5.11	4.60	4.18	3.83	3.54	3.29	2.88

注：I 为体心点阵出现的面指数；F 为面心点阵出现的面指数；括号（　）中的数字为 $N_i=h_i^2+k_i^2+l_i^2$.

表 5.3　尖晶石 $MgAl_2O_4$ 的粉末衍射数据

2θ(obs)/(°)	d/Å	d_1^2/d^2	hkl	N	a(calc)/Å
19.02(α)	4.6658	1	111	3	8.0814
31.30(α)	2.8577	2.666	220	8	8.0828
36.894(α)	2.4365	3.667	311	11	8.0810
44.84(α)	2.0212	5.329	400	16	8.0848
55.702(α)	1.6501	7.994	422	24	8.0838
59.427(α)	1.5553	8.999	511/333	27	8.0816
65.287(α)	1.4291	10.659	440	32	8.0842
68.736(α)	1.3656	11.673	531	35	8.0790
74.19(α)	1.2781	13.327	620	40	8.0834
77.388(α)	1.2331	14.317	533	43	8.0860
82.691(α)	1.1670	15.984	444	48	8.0852
85.78(α)	1.1327	16.968	711/551	51	8.0891
94.171(α_1)	1.0517	19.678	731/553	59	8.7826
94.451(α_2)	1.0520				8.0806
99.37(α_1)	1.0102	21.337	800	64	8.0816
99.72(α_2)	1.0101				8.0808
107.92(α_1)	0.95257	23.994	822/660	72	8.0828
108.327(α_2)	0.95248				8.0821
111.26(α_1)	0.93318	24.995	751/555	75	8.0816
111.656(α_2)	0.93330				8.0826
116.944(α_1)	0.90365	26.665	840	80	8.0825
117.45(α_2)	0.90345				8.0807
120.50(α_1)	0.88719	27.667	911/753	83	8.0827
121.074(α_2)	0.88686				8.0797
130.744(α_1)	0.84733	30.321	931	91	8.0836
131.366(α_2)	0.84734				8.0831
138.028(α_1)	0.82497	31.987	844	96	8.0830
138.785(α_2)	0.82495				8.0828

注:$N=h^2+k^2+l^2$; $a=d\sqrt{N}$.

刻度为 D 尺读数的倒数,将实验所得的一系列 d 值将其标在 C 尺上. 移动 C 尺使 A 尺上(1)与 C 尺上第一条衍射线 d_1 对齐,如果 d_2, d_3, …, d_n 与 A 尺的2,3,…, n 重合,则该物质属于简单立方点阵. 如不符合,然后我们可以移动 C 尺,让 d_1 与 A 尺的(2)对齐,如果 d_2, d_3, …, n 与 A 尺的4,6,8, …重合,则该物质属于体心立方点阵,如果也不符合,则可尝试 d_1 值与 A 尺上(3)对齐,如果 d_2, d_3, …与 A 尺的4,8,11,12, …重合,则该物质属于面心立方点阵. 如果都不符合,则 d_1 需假设属于更高(hkl)的衍射线,继续尝试. 但应该注意的是有些面指数由于强度弱,在实验中没被观察到.

5.3.3　经验判断法

立方晶系对于有经验的工作者,可根据衍射线的分布情况和不同类型立方晶系的粉末衍射花样(如图5.1所示),目视就可以判断.

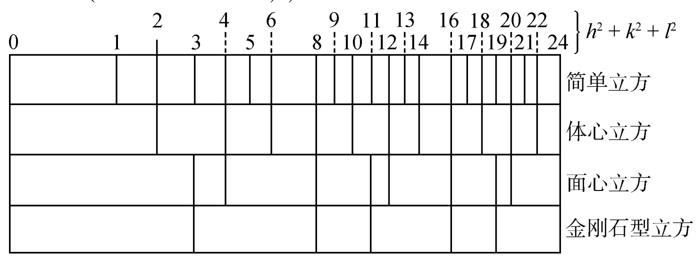


图5.1　不同类型立方晶系粉末衍射花样示意图

§5.4　标定面指数的图解法

平面图解法在一般情况下适用于具有两个独立的点阵常数 a 与 c 的中级晶系,即四方晶系和六角晶系,图解法大多数是根据不同晶系的二次式的布拉格方程式或其对数形式进行图解标定.

5.4.1　赫耳-戴维(Hull-Davey)图解法[12]

对于四方和六角晶系,其面间距 d 与点阵常数 a, c 和晶面指数 hkl 的关系式分别为

四方晶系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} = \frac{1}{a^2}\left(h^2 + k^2 + \frac{l^2 a^2}{c^2}\right)$$

取对数形式

$$\lg d = \lg a - \frac{1}{2}\lg\left[(h^2 + k^2) + \frac{l^2 a^2}{c^2}\right] \tag{5.12}$$

六角晶系

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2}{c^2}$$
$$= \frac{1}{a^2}\left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2 a^2}{c^2}\right]$$

取对数形式

$$\lg d = \lg a - \frac{1}{2}\lg\left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{l^2 a^2}{c^2}\right] \tag{5.13}$$

赫耳-戴维面指数标定图对于四方晶系横坐标轴取

$$\lg d=-\frac{1}{2}\lg\left[(h^2+k^2)+l^2/(c^2/a^2)\right]$$

六角晶系横坐标为

$$\lg d=-\frac{1}{2}\lg\left[\frac{4}{3}(h^2+hk+k^2)+l^2/(c^2/a^2)\right]$$

其纵坐标均为 c/a. 图 5.2 是四方晶系的赫耳-戴维面指数标定图. 常数项 $\lg a$ 是可变化的,绘制图表时可以取任意值,例如 0. 标定的方法是将实验所得的 d 值,按赫耳-戴维图相同的对数尺度画在透明纸上,然后使透明纸条与横坐标平行,上下、左右移动,使所有的实验点与赫耳-戴维图上的曲线全部重合,就可直接从图表上得出各衍射的面指数和近似的轴比 c/a,而后可根据衍射线准确的布拉格角和相应面指数(hkl),计算出准确的点阵常数 a, c 和轴比 c/a. 图 5.2 是 KH_2PO_4 标定衍射线面指数的示例,从图上查出轴比 c/a 约为 0.94,并同时获得不同衍射线的面指数.

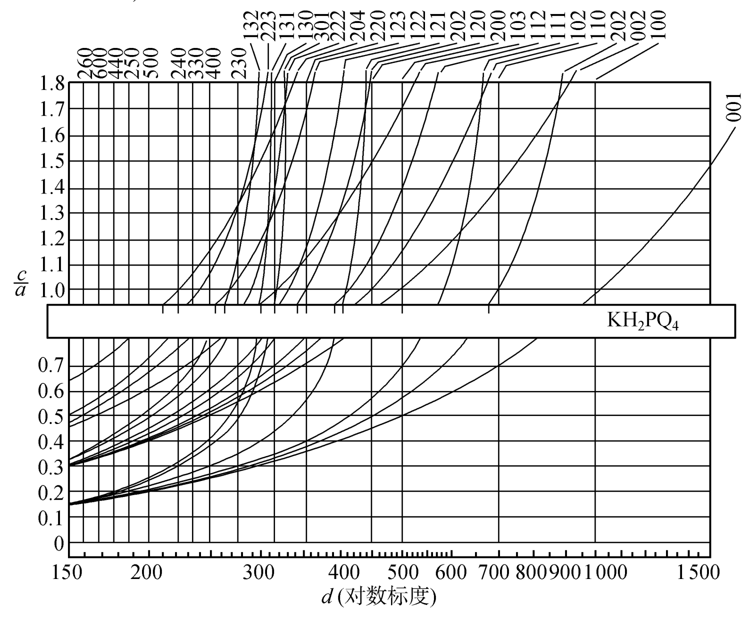


图 5.2　四方晶系赫耳-戴维面指数标定图

5.4.2　布恩(Bunn)图解法[13]

从图 5.2 可见,赫耳-戴维图表在高面指数的曲线十分拥挤,使标定工作不便,为克服这一困难,布恩设计了另一种图表. 对于四方晶系,其纵坐标,取

$$\lg d=-\frac{1}{2}\lg\{(h^2+k^2-l^2)+l^2[1+1/(c^2/a^2)]\}\tag{5.14}$$

对于六角晶系,取

$$\lg d = -\frac{1}{2}\lg\left[\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2 - l^2) + l^2\left(\frac{4}{3} + \frac{1}{(c^2/a^2)}\right)\right] \tag{5.15}$$

横坐标改为 c/a 的对数标尺. 四方晶系的布恩面指数标定图表如图 5.3 所示. 用布恩图表进行指标化工作时,其步骤与利用赫耳-戴维图表的方法相同,但此时标有 $\lg d$ 实验值的透明纸与纵坐标保持平行.

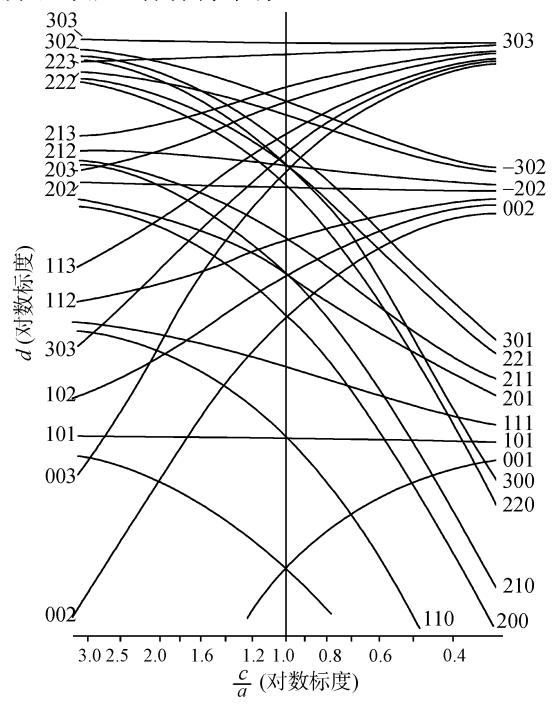


图 5.3　四方晶系布恩面指数标定图

5.4.3　平行线图解法[14]

中级晶系的二次式布拉格方程式为

$$\sin^2\theta_i = Am_i + Cn_i \tag{5.16}$$

对于四方晶系,式中 $A = \lambda^2/4a^2$, $m_i = h_i^2 + k_i^2$, $C = \lambda^2/4c^2$, $n_i = l_i^2$. 对于六角晶系,式中 $A = \lambda^2/3a^2$, $m_i = h_i^2 + h_i k_i + k_i^2$, $C = \lambda^2/4c^2$, $n_i = l_i^2$.

作一直角坐标图,纵坐标取 $\sin^2\theta$ 值(任意单位),横坐标为 m_i(任意单位),一般情况下,取低角度的 10 条衍射线的 $\sin^2\theta$ 值就够了. 从每个 $\sin^2\theta$ 值引出一组垂直于纵坐标的直线,从横坐标所有可能的 m_i 值(对于四方晶系为 1,2,4,5,8,9,10,…;对于六角晶系为 1,3,4,7,9,…)引出垂直于横坐标的直线,两组平行线相

交. 用毫米坐标纸作平行图比较方便. 表 5.4 是 Cu$K\alpha$ 辐射六角纤锌矿型 ZnO 衍射数据,图 5.4 是平行线图解法示例.

从式(5.16)可见,在 $\sin^2\theta$ 值中,凡是 l 值相同的一组衍射线,其 $\sin^2\theta$ 与 m_i 呈线性关系. 直线的斜率为 A,连接相同 l 的所有直线都是相互平行的,其纵坐标截距为 Cl_i^2. 当 $l=0$ 时,直线通过原点;$l=1$,纵坐标截距为 C; $l=2$,截距为 $4C$;$l=3$,戴距为 $9C$,…. 其截距与 l 值的平方成正比.

表 5.4 六角纤锌矿型 ZnO 的粉末衍射数据,Cu$K\alpha$ 辐射

序号	2θ/(°)	sinθ	$\sin^2\theta$	hkl
1	31.79	0.2739	0.0750	100
2	34.43	0.2959	0.0876	002
3	36.28	0.3113	0.0969	101
4	47.56	0.4032	0.1626	102
5	56.64	0.4744	0.2251	110
6	62.88	0.5216	0.2721	103
7	66.43	0.5478	0.3001	200
8	67.99	0.5591	0.3126	112
9	69.14	0.5674	0.3220	201
10	72.59	0.5919	0.3503	004
11	81.22	0.6509	0.4237	113,104

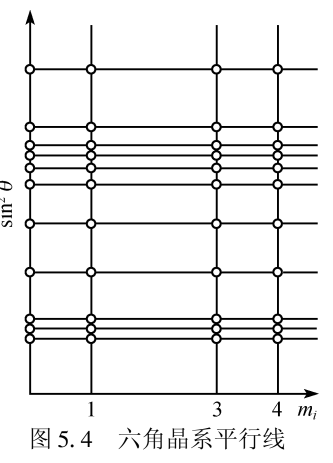


图 5.4 六角晶系平行线指标化图示例

对于($hk0$)衍射线,$\sin^2\theta$ 与 m_i 的关系直线通过原点. 原点与实验点的联线可能有很多,如图 5.5(a)中的 a, b, c, d,…,但其中只有一条属于($hk0$)的衍射线. 在通常情况下,对于中级晶系,($hk0$)衍射线是比较多的,所以首先要选择通过实验点最多的联线进行尝试,如图 5.5(a)中的 b 直线通过三个实验点. 同时,第一线条衍射线 $\sin^2\theta_1$ 被指标化为(100),其他两条衍射线 $\sin^2\theta_5$ 和 $\sin^2\theta_7$ 相应面指数为(110)和(200),这是比较合理的. 如果取图 5.5(a)中的 a 直线为($hk0$)的衍射线,则 $\sin^2\theta_2$ 和 $\sin^2\theta_{10}$ 的面指数分别为(100)和(200),而第一条衍射线 $\sin^2\theta_1$ 则必然属($00l$)衍射线,通过第一条衍射线与图 5.5(a)中的 a 线的平行线,l 值势必很大,否则第三条衍射线难以标定,因此是不可取的. 图 5.5(a)的 c 直线只通过一个实验点,一般说来可能性是比较小的. 取图 5.5(a)的 d 直线作为($hk0$)衍射线时,将发生与图 5.5(a)的 a 直线作为($hk0$)衍射线时同样的困难.

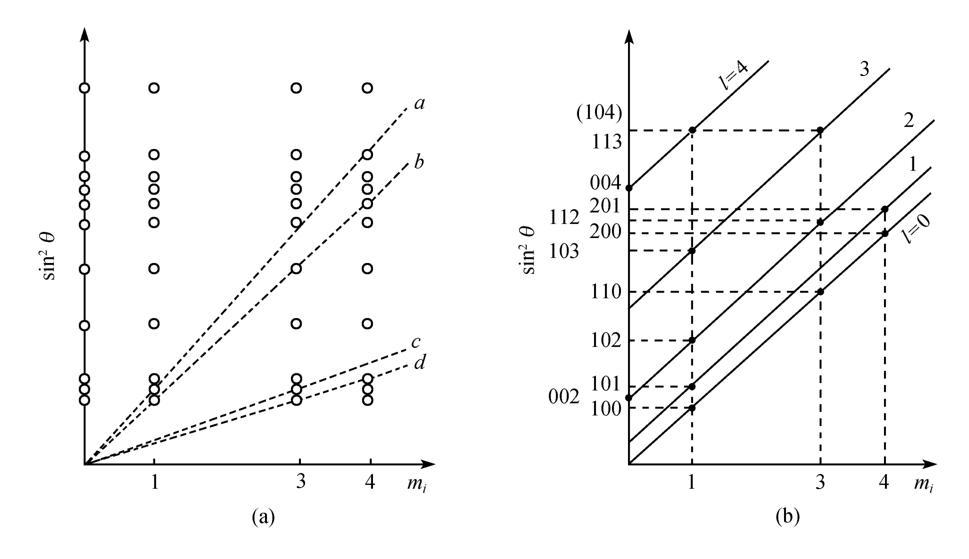


图 5.5　六角晶系平行线指标化图解法示例

（a）（$hk0$）衍射线的选择；（b）全部衍射线的指标化结果

综上分析，图 5.5(a)中的 b 直线作为($hk0$)的衍射线时，将第二条衍射线面指数假设为($00l$)，通过第三条衍射线并平行于 b 直线的直线($\sin^2\theta_9$ 在此直线上)在纵坐标上的截距正好为 $\sin^2\theta_2$ 的$\dfrac{1}{4}$. $\sin^2\theta_{10}$的 1/16，如图 5.5(b)所示. 因此通过 $\sin^2\theta_3$ 和 $\sin^2\theta_9$ 的联线，其 l 可能为 1，通过 $\sin^2\theta_2$ 的平行线($\sin^2\theta_4$ 和 $\sin^2\theta_8$ 在此直线上)，其 l 可能为 2，$\sin^2\theta_{10}$ 可能为(004)，这样就可以确定式(5.16)中的 A 与 C 值. 如果正确的话，就很容易把其他衍射线全部指标化，如果未能标定全部衍射线，则进行新的尝试.

5.4.4　三线图解法[15]

对于中级晶系如果准确测定了 $\sin^2\theta_i$ 值，衍射线的指标化在数学问题上就是求解一组联立方程式

$$\left.\begin{aligned} m_1A + n_1C - \sin^2\theta_1 &= 0 \\ m_2A + n_2C - \sin^2\theta_2 &= 0 \\ &\cdots \\ m_iA + n_iC - \sin^2\theta_i &= 0 \\ &\cdots \\ m_NA + n_NC - \sin^2\theta_N &= 0 \end{aligned}\right\} \tag{5.17}$$

式中 N 是所观察到的衍射线总数，m_i，n_i 都是未知的，但它们都是正整数或零，A 与

C 是待测定的常数，式(5.17)在 $A-C$ 空间代表着一簇直线，这些直线称为条件直线，在 $A(x)$，$C(y)$ 坐标轴上的截距分别为

$$\left.\begin{aligned} x_i &= \sin^2\theta_i/m_i \\ y_i &= \sin^2\theta_i/n_i \end{aligned}\right\} \tag{5.18}$$

原则上指标化时，所选用的 $\sin^2\theta_i$ 值愈多，结果愈可靠，但条件直线将会十分密集，难以辨认，通常取前三条各自独立的衍射线，低角度衍射线的指数一般是包括 0 的小整数(除层状结构外)．独立的含义是指这三条线 $\sin^2\theta$ 值不含有 $\sin^2\theta_i = n\sin^2\theta_i$ 或 $\sin^2\theta_3 = \sin^2\theta_1 + \sin^2\theta_2$ 的关系，因此在坐标轴上可以得到三簇截距 (x_1, y_1)，(x_2, y_2)，(x_3, y_3)．每一簇截距，m_i 和 n_i 按晶体所属的晶系各取包括 0 在内的一切可能简单正整数，然后连接每一 x_i 到所有的 y_i，连接每一 y_i 到所有的 x_i，由此而形成若干簇条件直线．这些直线应包括相当于 $m_i=0$ 和 $n_i=0$ 的直线，即平行于 A 轴及 C 轴的直线．由于这些图表不是通用的，系根据实验测得数据制作的．为了避免混淆起见，在计算机上对应于三个不同 $\sin^2\theta$ 值的条件直线各用三种不同的颜色，如黄、绿、红来表示．

如果在 $A-C$ 空间存在着不同颜色的三条条件直线的交点，那么这一点就代表所选择的三条低角度衍射线的三个联立方程式的共解．晶胞参数和衍射线指数由此而同时决定．

由于实验存在误差和选用只有前三条衍射线(三个联立方程)，三条条件直线的交点有可能不只一个，这些交点中只有处在等原子曲线上的点才是具有物理意义的解．

等原子曲线是一系列代表晶胞中含有某一整数的化合式单位 Z 的曲线．如 V 是晶胞的体积，M 是化合式量，则晶体的密度 ρ 为

$$\rho = ZMm_0/V \tag{5.19}$$

式中 m_0 是单位原子量的质量(1.66×10^{-24}g)．对于四方晶系，$V=\lambda^3/(8A\sqrt{C})$；对于六角晶系 $V=\lambda^3/(4A\sqrt{3C})$．因此

$$A^2C = K(\rho\lambda^3/Mm_0Z)^2 \tag{5.20}$$

其中，四方晶系 $K=1/64$，六角晶系 $K=1/48$．

由此可见，在 $A-C$ 空间，如果取不同的 Z 值，按式(5.20)可依次画出一系列等原子曲线，如果条件直线的交点是物理点，则这一点必然落在一条等原子曲线上．

以 Zn 为例，用 Cu$K\alpha$ 辐射，所得的衍射数据经内标校正，见表 5.5 的第三列．

取前三条衍射线的 $\sin^2\theta$ 值作条件直线．表 5.6 是 Zn 的条件直线在 $A-C$ 轴上的截距．图 5.6 是整个图解图，为明晰起见，相当 $m_i=4$ 的三簇条件直线在图上没有标出，条件直线分别以实线、点划线和短划线示出．等原子曲线是按 Zn 的密度 $\rho=7.134\text{g/cm}^3$，原子量 $M=63.58$ 计算绘制的．

表 5.5　Zn 部分衍射线的 $\sin^2\theta$ 观察校正值与计算值的比较

λ	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{cor}$	$\sin^2\theta_{calc}$
$CuK\alpha$	0 0 2	0.09742	0.09750
α	1 0 0	0.11169	0.11159
α	1 0 1	0.13608	0.13595
α	1 0 2	0.20897	0.20907
α_1	1 0 3	0.33043	0.33040
α_1	1 1 0	0.33427	0.33420
α_1	2 0 1	0.47013	0.46993
α_1	2 1 1	0.80411	0.80413
α_1	2 1 2	0.87702	0.87713

从图 5.6 可见,条件直线的交点有 F 和 G 两点,并各处于等原子曲线上,这两点都应该是可能的. F 代表包含两个原子的晶胞,G 则代表包含 6 个原子的晶胞,在这两种情况下,这三条线的面指数以及相应的 A 与 C 值列在表 5.7 中.

F 和 G 实际上是等同的,从图 5.7 可见,把 F 沿 z 轴转动 $\frac{\pi}{2}$ 就得到 G,x 轴就变成 $\sqrt{3}a$,结果晶胞体积增加了 3 倍. 由于 F 是最小的晶胞,所得的 $a=2.6648\text{Å}$,$c=4.9378\text{Å}$,计算结果见表 5.5 第四列,足以解释整个粉末衍射照片. 因此,无需考虑 $Z=6$ 的结果.

表 5.6　条件直线在 $A(x)$,$C(y)$ 坐标轴上的截距

m_i	x_1	x_2	x_3	n_i	y_1	y_2	y_3
0	∞	∞	∞	0	∞	∞	∞
1	0.0974	0.1117	0.1361	1	0.0974	0.1117	0.1361
3	0.0325	0.0372	0.0454	4	0.0244	0.0279	0.0340
4	0.0244	0.0279	0.0340				

表 5.7　物理点的(A,C)值和相应的衍射线指数

$\sin^2\theta_i$	$(hkl)_F$	$(hkl)_G$
0.09742	0 0 2	0 0 2
0.11169	1 0 0	1 1 0
0.13608	1 0 1	1 1 1
A	0.11169	0.03723
C	0.02435	0.02435

这一标定面指数的图解法推广于正交晶系与单斜晶系,见参考文献[16]. 但很难得到实际应用,因为无法在平面上进行三维空间的图解,从而它只能处理一些特殊的情况.

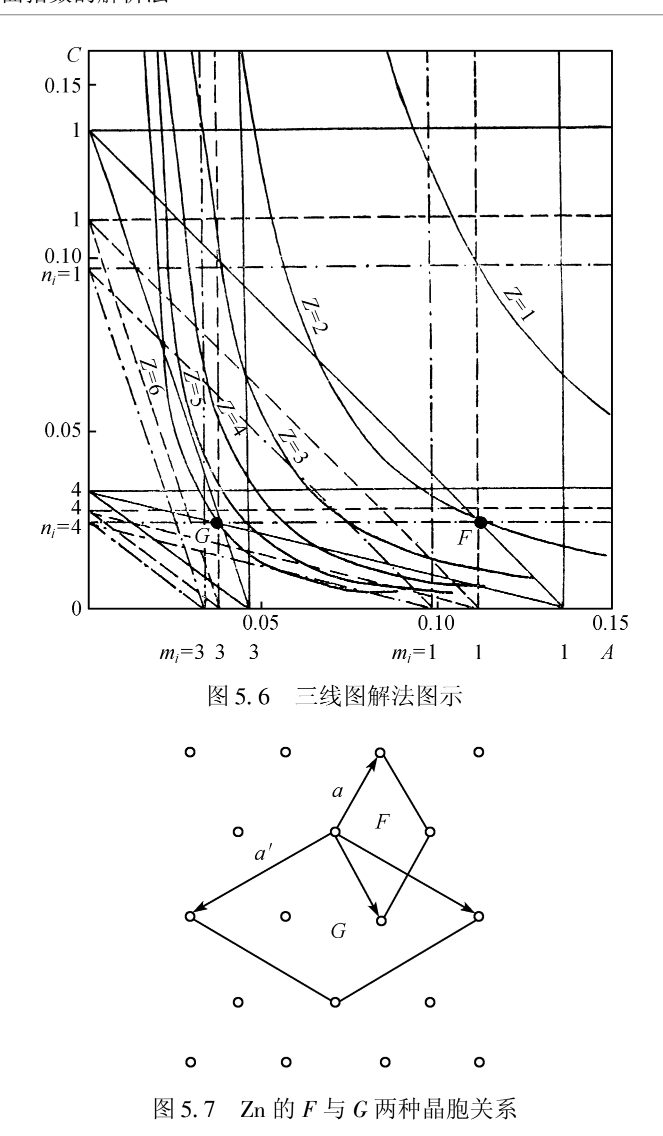


图5.6　三线图解法图示

图5.7　Zn的F与G两种晶胞关系

§5.5　标定面指数的解析法

对于有三个以上参数的低级晶系,用图解法标定粉末衍射线的面指数是十分困难的,通常用解析法求解.

5.5.1　赫西-利普森(Hesse-Lipson)解析标定法[17,18]

赫西-利普森解析法可以比较方便地标定双参数(四方或六角晶系)和三参数(正交晶系)的粉末衍射花样. 其原理是基于$\sin^2\theta$实验值之间的差值$\Delta\sin^2\theta_{ij}=$

$\sin^2\theta_j - \sin^2\theta_i$ 出现的频度和找出各差值之间所存在的整数比关系. 这一方法用于中级晶系是十分容易的,用于正交晶系虽然比较麻烦,但仍然是有效的. 现以正交晶系为例,对赫西-利普森解析标定法进行说明.

对于正交晶系,为书写方便,令 $q_{hkl} = \sin^2\theta_{hkl}$, 有

$$q_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2 \tag{5.21}$$

式中 $A = \lambda^2/4a^2, B = \lambda^2/4b^2, C = \lambda^2/4c^2$

$$\left.\begin{aligned}
q_{hkl} &= q_{h00} + q_{0k0} + q_{00l} = q_{hk0} + q_{00l} \\
&= q_{h00} + q_{0kl} = q_{0k0} + q_{h0l} = \cdots \\
q_{1kl} - q_{0kl} &= q_{100}, \\
q_{2kl} - q_{0kl} &= 4q_{100}, \\
q_{3kl} - q_{0kl} &= 9q_{100}, \cdots \\
q_{h1l} - q_{h0l} &= q_{010}, \\
q_{h2l} - q_{h0l} &= 4q_{010}, \\
q_{h3l} - q_{h0l} &= 9q_{010}, \cdots \\
q_{hk1} - q_{hk0} &= q_{001}, \\
q_{hk2} - q_{hk0} &= 4q_{001}, \\
q_{hk3} - q_{hk0} &= 9q_{001}, \cdots \\
&\cdots
\end{aligned}\right\} \tag{5.22}$$

由此可见,在 $\sin^2\theta$ 实验观察值之间的差值 Δq_{ij} 如果出现的频度较高,且出现频度高的差值之间相互又是整数关系,同时这些差值在衍射线的 q 值中又存在的话,则这些数值很可能相应于面指数为($h00$),($0k0$)或($00l$)的 $\sin^2\theta$ 值,特别是 $\sin^2\theta_{100}$, $\sin^2\theta_{010}$ 或 $\sin^2\theta_{001}$ 的值.

从差值中所得出的可能的 A,B,C 值,还应该从衍射线所出现的数目来估计一下所得结果是否合理. 粉末衍射相出现的衍射线数目与倒易空间内可能有的倒易点数目有关,倒易点数目近似等于半径为 σ(σ 为倒易矢量,$\sigma_{hkl} = 1/d_{hkl}$,$\sigma = 2q^{1/2}/\lambda$)的倒易球体积除以倒易单胞体积 V^* 的商,如所收集的最大衍射角的 q 值为 q_m,则其倒易球相应的半径为

$$\sigma_m = 2q_m^{1/2}/\lambda$$

因此,半径为 σ_m 的倒易球体积 V 为

$$V = \frac{4}{3}\pi\sigma_m^3 = \frac{4\pi}{3}(2q_m^{1/2}/\lambda)^3 = \frac{32}{3\lambda^3}\pi q_m^{3/2} \tag{5.23}$$

可能有的倒易点数目为

$$V/V^* = \frac{32}{3\lambda^3}\pi q_m^{3/2}/V^* \tag{5.24}$$

实际上,在粉末衍射照片上的衍射线数目要少于这个数目,这是因为衍射线的数目还要受到多重性因子、空间群的系统消光和原子排列的偶然消光因素等的影

响,这些因素对于不同的结构是不一样的. 一般情况下,对于正交晶系,反射的多重性因子使衍射线数目减少约8倍. 由于空间群的系统消光和原子排列的偶然消光约减少2倍,因此对于正交晶系,这些因素的综合效果可考虑用因子1/16来表示,于是可以预计衍射角小于 q_m 的衍射线的数目 N_m 大致为[18]

$$N_m \approx \frac{1}{16}\cdot\frac{32}{3\lambda^3}\pi q_m^{3/2}\cdot\frac{1}{V^*} \approx \frac{2\pi}{3\lambda^3}\frac{q_m^{3/2}}{V^*} \tag{5.25}$$

由于正交晶系 $V^* = 1/abc = 8\sqrt{ABC}/\lambda^3$,如果 A,B,C 具有相同的量级,则

$$N_m \approx \frac{2\pi}{3}\frac{q_m^{3/2}}{8A^{3/2}} \tag{5.26}$$

因此

$$A \approx \frac{0.4q_m}{N_m^{2/3}} \tag{5.27}$$

用解析法标定正交晶系粉末衍射线面指数的方法大致上包括下面几个步骤:找出出现几率大的衍射线 $\sin^2\theta$ 差值 Δq;挑选比例为1∶4∶9等等的 Δq 数值组;根据衍射线的数目估计晶胞大小. 随后分析衍射线的 $\sin^2\theta$ 值间的相互关系,提出可取的 A,B,C 值,反复尝试使计算结果与实验观察值相符合. 这个分析尝试过程的长短取决于问题的难易和工作者的经验以及个人的创造能力.

表5.8是未知正交晶系的粉末衍射花样,经内标校正的 $\sin^2\theta(q)$ 实测值. 其中前17条衍射线的差值示例见表5.9. 表5.9中 $\sin^2\theta$ 实验值后的第一列是 $\sin^2\theta_1$ 与 $\sin^2\theta_2, \sin^2\theta_3, \sin^2\theta_4, \cdots$ 的差值,第二列是 $\sin^2\theta_2$ 与 $\sin^2\theta_3, \sin^2\theta_4, \cdots$ 的差值,余类推.

表5.8　未知正交晶系 $\sin^2\theta$ 观察校正值与计算值的比较

No	$\sin^2\theta_{cor}$	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{calc}$	No	$\sin^2\theta_{cor}$	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{calc}$
1	0.0865	0 1 1	0.08649	15	0.4956	2 2 0	0.49598
2	0.1396	0 2 0	0.13997	16	0.5208	0 3 2	0.52093
3	0.1406	1 0 1	0.14050	17	0.5472	2 2 1	0.54748
4	0.1755	1 1 1	0.17549	18	0.5624	2 0 2	0.56200
5	0.1912	0 2 1	0.19147	19	0.5973	2 1 2	0.59699
6	0.2413	0 1 2	0.24099	20	0.6930	1 2 3	0.69246
7	0.2804	1 2 1	0.28047	21	0.7020	2 2 2	0.70197
8	0.3308	1 1 2	0.32999	22	0.7748	0 3 3	0.77842
9	0.3460	0 2 2	0.34597	23	0.8538	213,142	0.85449,0.85488
10	0.3564	2 0 0	0.35601	24	0.8675	1 3 3	0.86742
11	0.3658	0 3 1	0.36643	25	0.8875	3 1 1	0.88751
12	0.4031	1 3 0	0.40394	26	0.9241	0 5 1	0.92632
13	0.4350	1 2 2	0.43497	27	0.9616	150,024	0.96382,0.96395
14	0.4547	1 3 1	0.45544				

表 5.9　表 5.8 前 17 条衍射线 $\sin^2\theta$ 的差值表

No	$\sin^2\theta$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	0.0865																
2	0.1396	0531															
3	0.1406	0541	0010														
4	0.1755	0890	0359	0349													
5	0.1912	1047	0516	0506	0157												
6	0.2413	1548	1017	1007	0658	0501											
7	0.2804	1939	1408	1398	1049	0892	0391										
8	0.3308	2443	1912	1902	1553	1396	0895	0504									
9	0.3460	2595	2064	2054	1705	1548	1047	0656	0152								
10	0.3564	2699	2168	2158	1809	1652	1151	0760	0256	0104							
11	0.3658	2793	2262	2252	1903	1746	1245	0854	0350	0198	0094						
12	0.4031	3166	2635	2625	2276	2119	1618	1227	0723	0571	0567	0473					
13	0.4350	3485	2954	2944	2595	2438	1937	1546	1044	0892	0788	0694	0319				
14	0.4547	3682	3151	3141	2792	2635	2134	1743	1239	1087	0983	0889	0516	0197			
15	0.4956	4091	3560	3550	3201	3044	2543	2152	1648	1496	1392	1298	0925	0606	0409		
16	0.5208	4343	3812	3802	3453	3296	2795	2404	1900	1748	1644	1550	1177	0858	0661	0252	
17	0.5472	4607	4076	4066	3717	3560	3056	2668	2164	2012	1908	1814	1441	1122	0925	0616	0264

统计差值出现的频度见图 5.8,即在坐标纸上用水平线的长度代表实验误差,处在同一差值垂直线上的水平线数目即为出现频度.

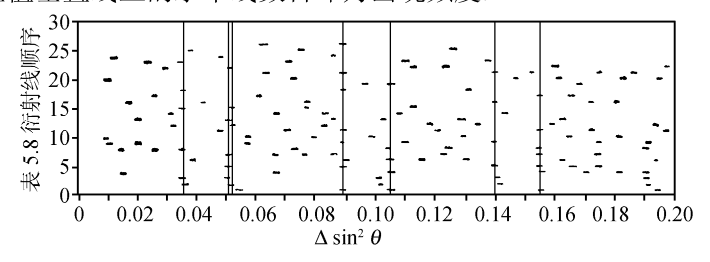


图 5.8　$\sin^2\theta$ 差值出现频度统计图

从图 5.8 可见,出现数目较多的 $\sin^2\theta$ 差值有

$\Delta\sin^2\theta$	出现次数
0.0890	7
0.1548	6
0.1045	5
0.1396	5
0.0350	4
0.0505	4
0.0515	4

继而要从出现频度高的 $\sin^2\theta$ 差值中选取作为轴面衍射的 $\sin^2\theta$. 轴面衍射 $\sin^2\theta$ 选择原则是可能存在它的 4 倍或 9 倍值,再者其数值应该等于或小于第一条衍射线的 $\sin^2\theta$ 值.

例如在差值中出现次数最多的是0.0890,如作为$\sin^2\theta_{100}$值,则$\sin^2\theta_{200}=4\sin^2\theta_{100}=0.3560$,表5.8中第10条的$\sin^2\theta$为0.3564,因此0.0890作为$\sin^2\theta_{100}$是可取的. 挑选第二个轴面的$\sin^2\theta$值,表5.8中未标定的第一条衍射线的$\sin^2\theta$值为0.0865,第9条$\sin^2\theta$值为0.3460,为第一条的4倍,因而第一条衍射线可考虑作为另一轴面的$\sin^2\theta$. 但当随后挑选第三个轴面的$\sin^2\theta$值时,未能将全部衍射线指标化. 因此,必须重新考虑第二个、第三个轴面的$\sin^2\theta$值,这些轴面的$\sin^2\theta$值必须小于第1条衍射线的$\sin^2\theta$值,在$\sin^2\theta$差值表中,比0.0865值小,出现频度高的有三个,最小的差值是0.0350,其4倍为0.1400,在差值表中出现5次,同时表5.8中第2条的$\sin^2\theta$值为0.1396,因而0.0350作为另一个轴面衍射线的$\sin^2\theta_{010}$是可取的. 因为

$$\sin^2\theta_{100}+\sin^2\theta_{010}=\sin^2\theta_{110}=0.1240$$

$$\sin^2\theta_{220}=4\times0.1240=0.4960$$

即$\sin^2\theta_{100}$与$\sin^2\theta_{010}$加和的4倍为0.4960是第15条衍射线的$\sin^2\theta$值. 至此,第1条衍射线还未被指标化,但可以预计第1条衍射线的面指数不会很大,同时又不是轴面的$\sin^2\theta$值. 由于$\sin^2\theta_{100}$为0.0890,大于第1条衍射线的$\sin^2\theta$值,所以第1条衍射线只能假设为(011). 因此,可尝试的第三个轴面$\sin^2\theta$值. 可假设为

$$\sin^2\theta_{001}=\sin^2\theta_{011}-\sin^2\theta_{010}=0.0865-0.0350=0.0515$$

这个数值作为(001)的$\sin^2\theta$值看来是可取的,因为在差值表中0.0515的数值出现4次,用这些假设的$\sin^2\theta_{100}$,$\sin^2\theta_{010}$和$\sin^2\theta_{001}$值,与式(5.27)所估算的点阵常数比较,如果合理,计算所有可能的(hkl)的$\sin^2\theta$,并与实验值进行比较,如果在实验的误差范围内所有的衍射线均被指标化,则所设定的轴面$\sin^2\theta$是正确的,从而可以计算晶体的点阵常数$a=2.584$Å,$b=4.121$Å,$c=3.397$Å. 不同面指数的$\sin^2\theta$计算值与观察值的比较见表5.8,两者符合得很好. 如果不能指标化全部衍射线,说明其中必有一个以上所设定的轴面的$\sin^2\theta$值不正确,则必须按上述方法重复分析设定,直至所选用的轴面$\sin^2\theta$值能够全部指标化实验结果为止.

5.5.2　伊藤(Ito)解析标定法

伊藤解析法[1,19]标定X射线粉末衍射线面指数时,对晶体的对称性和晶胞大小均未作任何假设. 粉末相的每一条衍射线对应于倒易空间中的一个矢量,三个非共面矢量可作为组成基本单胞的棱边,附加三个矢量确定它们的轴间角,即伊藤法试图用合适的六条粉末衍射确定相应的单胞,而后标定全部衍射线.

在一般情况下,倒易晶胞矢量σ与晶体正空间的晶胞参数$a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$(见§1.6)存在着相当复杂的关系,但它与倒易晶胞参数,$a^*,b^*,c^*,\alpha^*,\beta^*,\gamma^*$的关系则比较简单. 令

$$Q_{hkl}=\frac{1}{d_{hkl}^2}=\frac{4\sin^2\theta_{hkl}}{\lambda^2}\tag{5.28}$$

则对于三斜晶系

$$Q_{hkl} = \sigma_{hkl}^2 = h^2 a^{*2} + k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hka^* b^* \cos\gamma^* + 2klb^* c^* \cos\alpha^* + 2hla^* c^* \cos\beta^* \tag{5.29}$$

由任意三个不共面矢量所确定的单胞必须是初基的,因此矢量愈短,所确定的单胞属初基的可能性愈大,通常选定三个最小的 Q 值,假定它们面指数分别为(100),(010)和(001). 由式(5.29)得

$$Q_{100} = a^{*2},\quad Q_{010} = b^{*2},\quad Q_{001} = c^{*2} \tag{5.30}$$

倒易晶胞的轴间角可以从成对的$(0kl)$和$(0k\bar{l})$,$(h0l)$和$(h0\bar{l})$,以及$(hk0)$和$(\bar{h}\bar{k}0)$分别求得 α^*,β^*,γ^*.

以$(h0l)$和$(h0\bar{l})$为例,根据式(5.29)可得

$$Q_{h0l} = h^2 a^{*2} + l^2 c^{*2} + 2hla^* c^* \cos\beta^* \tag{5.31}$$

$$\cos\beta^* = \frac{Q_{h0l} - h^2 a^{*2} - l^2 c^{*2}}{2hla^* c^*} \tag{5.32}$$

$$Q_{h0\bar{l}} = h^2 a^{*2} + l^2 c^{*2} - 2hla^* c^* \cos\beta^* \tag{5.33}$$

式(5.31)和(5.33)两式相减得

$$\cos\beta^* = \frac{Q_{h0l} - Q_{h0\bar{l}}}{4hla^* c^*} \tag{5.34}$$

式(5.31)和(5.33)两式相加,得 Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$的平均值 Q'_{h0l}

$$Q'_{h0l} = \frac{Q_{h0l} + Q_{h0\bar{l}}}{2} = h^2 a^{*2} + l^2 c^{*2} \tag{5.35}$$

原则上,如果能够知道 Q_{h0l},$Q_{h0\bar{l}}$或它们两者,就可以利用式(5.32),(5,33),(5,34)求解 β^* 值. 但是,这时候才假设了头三条衍射线为 Q_{100},Q_{010}和 Q_{001},其他衍射线的面指数并不知道,因而暂时还无法用一条衍射线的 Q 值,根据式(5,32)或式(5.33)求解 β^* 值. 然而,从式(5.35)可知:Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$的平均值 Q'_{h0l}是可以从 a^{*2}和 c^{*2}值知道的,而 Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$两条衍射线又必然对称分布于 Q'_{h0l}(即 $h^2a^{*2}+l^2c^{*2}$)的两边,因此就可以在 Q 值表中围绕 Q'_{h0l}值寻找所对应的 Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$值. 寻找 Q_{h0l}和 $Q_{h0\bar{l}}$值时,一般应该从低面指数开始找,例如从 Q_{101}和 $Q_{10\bar{1}}$开始,但有时候未能找到 Q_{101}和 $Q_{10\bar{1}}$的对称值,如果所选择的基矢是正确的话,那就意味着这一对称值中大概短缺了一个,或两个都系统或偶然消光而不出现,下一步则可尝试寻找对称于 $Q'_{201}(4a^{*2}+c^{*2})$或 $Q'_{102}(a^{*2}+4c^{*2})$的 Q 值,如能找到,则其面指数应分别为(201)和$(20\bar{1})$或(102)和$(10\bar{2})$.

同理,其他的轴间角 α^* 和 γ^* 分别为

$$Q'_{0kl} = \frac{Q_{0kl} + Q_{0k\bar{l}}}{2} = k^2 b^{*2} + l^2 c^{*2} \tag{5.36}$$

$$\cos\alpha^{*} = \frac{Q_{0kl} - Q_{0k\bar{l}}}{4klb^{*}c^{*}} \tag{5.37}$$

$$Q'_{hk0} = \frac{Q_{hk0} + Q_{\bar{h}k0}}{2} = h^{2}a^{*2} + k^{2}b^{*2} \tag{5.38}$$

$$\cos\gamma^{*} = \frac{Q_{hk0} - Q_{\bar{h}k0}}{4hka^{*}b^{*}} \tag{5.39}$$

因此,可根据 $Q'_{0kl}(k^2b^{*2}+l^2c^{*2})$ 和 $Q'_{hk0}(h^2a^{*2}+k^2b^{*2})$ 值,在 Q 值表中寻找与其成对对称分布的 Q 值,分别求解轴间角 α^* 和 γ^* 值.

如果测定轴间角 α^*,β^* 和 γ^* 未获成功,则可能意味着开始选择的三个基矢 Q_{100},Q_{010} 和 Q_{001} 并不全是一级反射,在这种情况下,应该把它们假设为其他面指数如(h00),(0k0)和(00l),再重复寻找相应成对的 Q 值,重复上述运算,求解轴间角 α^*,β^* 和 γ^*. 如果仍未能获得成功,则必须考虑选择其他三条衍射线作为(h00),(0k0)和(00l).

用伊藤法所求得的倒易晶胞常数 a^*,b^*,c^*,α^*,β^* 和 γ^*,计算全部可能的 Q 值,并与实测结果相比较,如果在实验误差范围内满意地符合,可认为获得了初步的单胞,但是初步单胞常常不是体现点阵的对称性的最合适的单胞. 因为对于被研究的晶体点阵,可能选取的单胞数目是无限多的,伊藤法所得的初步单胞只是其中的一个. 如果初步单胞不是描述该晶体最合适的单胞,则必须把其变换成更合适的标准单胞,即约化胞. 约化胞为三个最短点阵矢量构成的初基单胞,其中 α,β,γ 都大于或等于 90°,约化胞对晶体的对称性显示出一定的几何关系. 确定约化胞的不同方法将在§5.7 和§5.8 中作详细的介绍.

伊藤法在实际应用中主要遇到两个困难,第一,由于系统消光,偶然消光,以及衍射强度很弱,在衍射照相中不是所有的衍射线都出现,这就给挑选单胞的基矢带来困难. 第二是实验测得 Q 值需要较高的准确性,一般要求 Q 值优于 0.0005. 但是,低角度的衍射线通常受试样的偏心和吸收误差的影响比较大,因此,必须用标准样品进行仔细校正.

为了说明伊藤解析法的实际应用,表 5.10 是 $MgWO_4$ 粉末衍射数据,表中 Q 值从小到大依次排列,取头三条衍射线分别作为 $Q_{100}=0.0310$,$Q_{010}=0.0457$ 和 $Q_{001}=0.0730$,继而在表 5.10 中寻找高次衍射 $Q_{h00}=h^2Q_{100}$,$Q_{0k0}=k^2Q_{010}$,$Q_{00l}=l^2Q_{001}$ 的 Q 值. 以 Q_i 值的 i 下标表示表 5.10 中第 i 条衍射线,结果发现 $Q_7=0.1239$ 和 $Q_{18}=0.2793$,可分别指标化为(200)和(300);$Q_{10}=0.1816$ 和 $Q_{31}=0.4083$ 分别相应于(020)和(030)的 Q 值. $Q_{19}=0.2884$ 属于(002)的 Q 值. 在实验数据中存在比较多的 Q_{h00},Q_{0k0} 和 Q_{00l} 值,因此把头三条衍射线作为倒易点阵单胞的基矢是可取的.

在标定 Q_{h00},Q_{0k0} 和 Q_{00l} 的基础上,由于高角度的衍射线的准确度比低角度高,因此可依据高角度衍射线的 Q 值,修正基矢值,得

$$Q_{100} = a^{*2} = 0.0310,\quad a^* = 0.1761$$
$$Q_{010} = b^{*2} = 0.0454,\quad b^* = 0.2131$$
$$Q_{001} = c^{*2} = 0.0721,\quad c^* = 0.2685$$

第二步是根据所设定的 Q_{100},Q_{010} 和 Q_{001},分析实验数据,确定轴间角 α^*,β^* 和 γ^*.

根据式(5.36),计算了一系列 Q'_{0kl} 值并与表 5.10 中 Q 值相比较,其中存在着对应成对 Q 值的 Q'_{0kl}, 有

$Q'_{011} = Q_{010} + Q_{001} = 0.0454 + 0.0721 = 0.1175$,相应成对的衍射线有 Q_5 和 Q_6.

$Q'_{021} = Q_{020} + Q_{001} = 4\times 0.0454 + 0.0721 = 0.2537$,相应成对的衍射线有 Q_{16} 和 Q_{17}.

$Q'_{012} = Q_{010} + Q_{002} = 0.0454 + 4\times 0.0721 = 0.3338$,相应成对的衍射线有 Q_{22} 和 Q_{23}.

$Q'_{022} = Q_{020} + Q_{002} = 4\times 0.0454 + 4\times 0.0721 = 0.4700$,相应成对的衍射线有 Q_{36} 和 Q_{37}.

$Q'_{031} = Q_{030} + Q_{001} = 9\times 0.0454 + 0.0721 = 0.4807$,相应成对的衍射线有 Q_{37} 和 Q_{38}.

表 5.10　$MgWO_4$ 粉末衍射数据和指标化结果

No	d_{obs}/Å	$Q_{obs} = 1/d_{obs}^2$/Å^{-2}	伊藤解析法结果(1)		约化胞结果(2)	
			$h\ k\ l$	Q_{calc}/Å^{-2}	$h\ k\ l$	d_{calc}/Å
1	5.68	0.0310	1 0 0	0.0310	0 1 0	5.68
2	4.68	0.0457	0 1 0	0.0454	1 0 0	4.69
3	3.70	0.0730	0 0 1	0.0721	0 1 1	3.72
4	3.607	0.0769	1 1 $\underline{0}$	0.0764	$\underline{1}$ 1 0	3.617
5	2.928	0.1165	0 1 1	0.1166	1 1 1	2.930
6	2.902	0.1187	0 1 1	0.1187	1 1 1	2.905
7	2.841	0.1239	2 0 0	0.1240	0 2 0	2.839
8	2.462	0.1649	202,101	0.1648,0.1650	0 2 1	2.461
9	2.426	0.1699	2 1 0	0.1694	1 2 0	2.429
10	2.346	0.1816	0 2 $\underline{0}$	0.1818	2 0 0	2.346
11	2.260	0.1957	1 0 $\underline{2}$	0.1956	$\underline{0}$ 1 2	2.263
12	2.194	0.2077	2 1 2	0.2083	1 0 2	2.195
13	2.170	0.2123	1 2 $\underline{0}$	0.2126	12$\underline{1}$,102,210	2.174,2.174,2.169
14	2.047	0.2386	1 $\underline{1}$ $\underline{2}$	0.2388	1 1 2	2.047
15	2.026	0.2436	1 1 $\underline{2}$	0.2432	$\underline{1}$ 1 2	2.030
16	1.993	0.2517	0 2 1	0.2515	2 1 1	1.993
17	1.975	0.2563	0 2 1	0.2559	2 1 1	1.977
18	1.892	0.2793	3 0 0	0.2790	0 3 0	1.892
19	1.862	0.2884	0 0 2	0.2884	0 2 2	1.862
20	1.806	0.3065	2 2 0	0.3056	2 2 0	1.808
21	1.754	0.3250	3 1 0	0.3244	$\underline{1}$ 3 0	1.755
22	1.735	0.3322	0 1 2	0.3320	1 2 2	1.736
23	1.724	0.3364	0 1 $\underline{2}$	0.3364	1 2 2	1.726
24	1.708	0.3428	2 2 2	0.3420	2 0 2	1.710

续表

No	$d_{obs}/\mathrm{\AA}$	$Q_{obs}=1/d_{obs}^2/\mathrm{\AA}^{-2}$	伊藤解析法结果[1]		约化胞结果[2]	
			$\underline{h}$ k $\underline{l}$	$Q_{calc}/\mathrm{\AA}^{-2}$	h k l	$d_{calc}/\mathrm{\AA}$
25	1.702	0.3451	1 2 $\underline{1}$	0.3444	2 2 1	1.703
26	1.689	0.3505	2 2 2	0.3508	$\underline{2}$21,202	1.693,1.691
27	1.652	0.3664	2 1 1	0.3664	1 3 1	1.656
28	1.639	0.3723	3 0 3	0.3708	2 1 2	1.638
29	1.617	0.3824	1 2 2	0.3818	2 1 2	1.620
30	1.578	0.4016	2 0 3	0.4015	0 1 3	1.580
31	1.565	0.4083	0 3 0	0.4084	$\underline{3}$ 0 0	1.564
32	1.502	0.4432	1 0 2	0.4432	113,032	1.503,1.502
33	1.499	0.4450	2 $\underline{1}$ 3	0.4436	3 0 1	1.496
34	1.491	0.4498	2 1 3	0.4502	1 1 3	1.492
35	1.473	0.4608	3 2 0	0.4606	2 3 0	1.473
36	1.465	0.4659	0 2 $\underline{2}$	0.4662	2 2 2	1.465
37	1.448	0.4768	0 3 1	0.4774	3 1 1	1.447
38	1.434	0.4863	0 3 1	0.4842	311,132	1.438,1.433
39	1.426	0.4918	1 1 2	0.4908	1 3 2	1.427
40	1.423	0.4938	1 0 3	0.4942	023,040	1.423,1.419
41	1.364	0.5376	3 0 1	0.5351	0 4 1	1.364

(1) 伊藤法所得的点阵常数：$a=7.524\mathrm{\AA}$，$b=4.693\mathrm{\AA}$，$c=4.935\mathrm{\AA}$，$\alpha=90.66°$，$\beta=131.00°$，$\gamma=89.57°$.

(2) 经约化后标准晶胞的点阵常数：$a=4.693\mathrm{\AA}$，$b=5.677\mathrm{\AA}$，$c=4.936\mathrm{\AA}$，$\beta=90.67°$.

根据式(5.37)，以上五组实验所得 Q 值，所计算得的 α^* 分别为 89.5°，89.5°，89.4°，89.3°和 89.2°，可认为在实验误差范围内是符合很好的，指标化结果所求得的 α^* 值是正确的.

同理，用相同的方法，根据式(5.35)

$$Q'_{102}=Q_{100}+Q_{002}=0.0310+4\times0.0721=0.3194$$

在表 5.10 中的 Q_{11} 和 Q_{32} 与 Q'_{102} 存在对应关系，即

$$Q_{32}-Q'_{102}=0.4432-0.3194=0.1238$$

$$Q'_{102}-Q_{11}=0.3194-0.1957=0.1237$$

式中 Q_{11} 和 Q_{32} 衍射线的面指数分别为$(10\bar{2})$和(102)，根据式(5.34)，有

$$\cos\beta^*=\frac{Q_{102}-Q_{10\bar{2}}}{4\times1\times2\times a^*c^*}$$

$$=\frac{0.4432-0.1957}{8\times0.1761\times0.2685}=0.6543$$

$$\beta^*=49.13°$$

根据式(5.38)计算了一系列 Q'_{hk0} 值，并与表 5.10 比较，与实验值相近的有

$$Q'_{110}=0.0764=Q_4,\qquad Q'_{210}=0.1694=Q_9$$

$$Q'_{120}=0.2126=Q_{13},\qquad Q'_{220}=0.3056=Q_{20}$$

$$Q'_{310}=0.3244=Q_{21},\qquad Q'_{320}=0.4606=Q_{35}$$

对于上列六组 Q_{hk0} 衍射线都只观察到一条单线，且符合得很好，并不存在相应成对

衍射线,这意味着 $Q_{hk0}=Q_{\bar{h}\bar{k}0}$,即 $\cos\gamma^*=0$, $\gamma^*=90°$.

由伊藤解析法所求得的倒易单胞的点阵常数,根据式(5.29)标定了所有衍射线的面指数,经最小二乘法修正,$MgWO_4$ 的倒易单胞点阵常数如下,$MgWO_4$ 的 Q_{hkl} 实验值与计算值的比较见表 5.10.

$$a^*=0.1761,\qquad \alpha^*=89.5°$$
$$b^*=0.2131,\qquad \beta^*=49.0°$$
$$c^*=0.2685,\qquad \gamma^*=90.5°$$

从倒易晶胞点阵常数转化为正空间晶胞点阵常数可按 §1.6 所列的关系式计算

$$\cos\alpha=\frac{\cos\beta^*\cos\gamma^*-\cos\alpha^*}{\sin\beta^*\sin\gamma^*}=\frac{0-0.00873}{0.7547\times1}=-0.01156$$

$$\alpha=90.66°$$

$$\cos\beta=\frac{\cos\gamma^*\cos\alpha^*-\cos\beta^*}{\sin\gamma^*\sin\alpha^*}=\frac{0-0.65606}{1\times1}=-0.65606$$

$$\beta=131.00°$$

$$\cos\gamma=\frac{\cos\alpha^*\cos\beta^*-\cos\gamma^*}{\sin\alpha^*\sin\beta^*}=\frac{0.00873\times0.65606-0}{1\times0.7547}=0.00759$$

$$\gamma=89.57°$$

$$V^*=a^*b^*c^*\sqrt{1-\cos^2\alpha^*-\cos^2\beta^*-\cos^2\gamma^*+2\cos\alpha^*\cos\beta^*\cos\gamma^*}$$
$$=a^*b^*c^*\sqrt{1-0.000076-0.43041-0+0}$$
$$=a^*b^*c^*\sqrt{0.56951}$$
$$=0.75466a^*b^*c^*$$

$$a=\frac{b^*c^*\sin\alpha^*}{V^*}=\frac{b^*c^*\sin\alpha^*}{0.75466a^*b^*c^*}=\frac{\sin\alpha^*}{0.75466a^*}=7.524\text{Å}$$

$$b=\frac{a^*c^*\sin\beta^*}{V^*}=\frac{\sin\beta^*}{0.75466b^*}=4.693\text{Å}$$

$$c=\frac{a^*b^*\sin\gamma^*}{V^*}=\frac{\sin\gamma^*}{0.75466c^*}=4.935\text{Å}$$

从所列举的 $MgWO_4$ 例子,按伊藤解析法指标化结果,所得的单胞属三斜晶系,不能体现 $MgWO_4$ 点阵的对称性,有必要变换成更合适的标准单胞. 用图解法或分析法,或德莱尼(Delaunay)法对伊藤法所得结果进行约化处理(见 §5.7 和 §5.8),获得标准单胞,$MgWO_4$属单斜晶系,点阵常数为

$$a=4.693\text{Å},b=5.677\text{Å},c=4.936\text{Å},\beta=90.67°$$

用约化胞的点阵常数计算结果也列在表 5.10 中. 约化胞与实验结果符合得十分

满意.

从以上所列举的例子可见,用伊藤解析法指标化所得的结果不一定是标准单胞,指标化过程也比较烦杂. 因此在用伊藤解析法指标化之前,应该尽可能应用物理方法,例如热膨胀性质(见§5.2)确定待测晶体所属晶系或先用其他指标化方法,例如图解法、赫西-利普森解析法等检验粉末衍射图谱是否属于立方晶系,四方晶系,六角晶系,甚至正交晶系,如果晶体具有高对称性就可以避免用伊藤解析法所花费的大量劳动.

§5.6　标定面指数的计算机程序法

随着电子计算机在科研工作中的广泛应用,对于需要大量尝试运算的粉末衍射线的指标化方法,势必应用电子计算机程序进行. 从20世纪60年代开始,这一方面工作进行了大量的基本原理和程序设计的研究[20~51],并在实际工作中得到了广泛的应用. 目前常见的计算机程序主要有三类:面指数尝试法、晶带分析法和二分法. 它们共同的思想基础都是基于用电子计算机进行大量反复尝试工作来求解. 电子计算机程序法原则上可以标定任何晶系的面指数. 对于三斜晶系,由于衍射线的密集和重叠,一般情况下其实际意义很小.

5.6.1　晶面指数尝试法

在现代计算机指标化程序中尝试法占有一定的比例. 例如沃纳(Werner)[26]、陶宾(Taupin)[30]和科尔巴克(Köhlbeck)[44]等人的程序就属于这一类. 以单斜晶系为例,如 a^*, b^*, c^* 为单胞的倒易矢量, β^* 为 a^* 与 c^* 基矢的夹角, n 为实际测得的衍射线数目, i 为 $1,2,\cdots,n$,则

$$Q_i = \frac{1}{d_i^2} = h_i^2 a^{*2} + k_i^2 b^{*2} + l_i^2 c^{*2} - 2h_i l_i a^* c^* \cos\beta^* \tag{5.40}$$

对于单斜晶系有4个参数待测,必须取四条低角度衍射线作为基线进行尝试. 为了能够求解4个参数,式(5.40)中的每个基线方程式都必须是独立的. 因此对选择作为基线的要求是:不能有两条线的倒易矢量在相同方向;不能有三条线的倒易矢量在同一直角点阵的平面;不能有四条线的倒易矢量在同一个点阵平面上.

在给予 h,k,l 值时,以一定的限制 h_{max}, k_{max}, l_{max}(一般小于3)后,赋予每一条衍射线以一定的 h,k,l. 从0到 h_{max}(k_{max}或 l_{max})尝试,求解方程组,得出晶胞参数的试值,然后再利用所求得的晶胞参数计算第5条衍射线的面指数,如果在给定误差范围内相符合时,则用最小二乘方法修正晶胞参数,对第6条线进行指标化,……,如此周而复始,每次增加一条线,直到全部衍射线被指标化. 如果在尝试的中途,某一衍射线不能被指标化,则必须改变基线的面指数,进行同样的计算,直到全部实验数据在

实验误差范围内被全部指标化为止. 运算时如果所给的许可误差太小,小于实际测量的误差时,则会无解. 如果给的误差太大,超出实际测量的准确性时,则会出现多解. 考虑到在试样中可能含有杂质,尝试法还可规定允许存在一定数量没被指标化可能属于杂质的衍射线. 因此可在指标化给定某一数量的衍射线后再进行最小二乘方法修正点阵常数. 沃纳设有分析差值的程序,重复出现次数多的差值可能属于单胞基矢值,便于设定头几条衍射线的面指数. 对于单斜晶系可通过差值设定 b 值. 随后再取头三条衍射线设定面指数 h,k,l 的上限进行尝试求解.

根据沃纳的思路设计的 TREOR 90 尝试法指标化单斜晶系面指数的计算机程序流程示意图见图 5. 9. 必须指出,计算程序随着计算机的发展和计算技术的改善,将会在原有的基础上不断更新.

5. 6. 2　晶带分析法

晶带法是在经典的伊藤解析法的基础上发展起来的. 晶带定义为过原点的同一平面上的倒易阵点,它们所产生的衍射线为同一衍射带. 德沃尔夫(de Wolff)[20,23]研究了粉末衍射图谱衍射线之间的晶带关系.

德沃尔夫注意到三斜晶系理论上有如下关系:

(1) 同一晶面不同衍射级间的关系

$$h_2^2 Q_{(h_1 00)} = h_1^2 Q_{(h_2 00)} \tag{5.41}$$

(2) 同一晶带上的晶面关系

$$Q_{(hk0)} = h^2 Q_{100} + k^2 Q_{010} + 2hk\sqrt{Q_{100} \cdot Q_{010}} \cos\gamma^* \tag{5.42}$$

$$Q_{(hk0)} + Q_{(h\bar{k}0)} = 2(h^2 Q_{100} + k^2 Q_{010}) \tag{5.43}$$

$$Q_{(h,nk,0)} - Q_{(h,n\bar{k},0)} = n(Q_{(hk0)} - Q_{(h\bar{k}0)}) \tag{5.44}$$

以上关系式(5. 42) ~ (5. 44)对于($h0l$)和($0kl$)晶带也同样是成立的.

(3) 一般关系

$$Q_{(hkl)} + Q_{(00l)} - Q_{(h0l)} - Q_{(0kl)} = Q_{(hk0)} - Q_{(h00)} - Q_{(0k0)} \tag{5.45}$$

在一组实验所得的 $Q_i(i = 1,2,\cdots,n)$ 值中,并设定低角度衍射线为基矢,利用计算机寻找它们满足晶带关系的伊藤方程组

$$Q_i + Q_j = 2(Q_1 + Q_2) \tag{5.46}$$

以及寻找满足式(5. 47)最小偏差 $R_{\min}$ 的 Q_i

$$R_{\min} = 2\cos\varphi \sqrt{Q_1 Q_2} = \frac{Q_i - m^2 Q_1 - n^2 Q_2}{mn} \tag{5.47}$$

式中 Q_1, Q_2 为倒易点阵基矢 $|\sigma_1|^2$ 和 $|\sigma_2|^2$,即 Q_{100}, Q_{010} 或 Q_{001}, φ 为基矢 σ_1 和 σ_2 之间的夹角 α^*, β^* 或 γ^*, m 和 n 为正整数,即晶面指数 h,k,l.

为了使所找到的晶带是真实的,对于待测衍射图谱,可以选最前面的三条线的

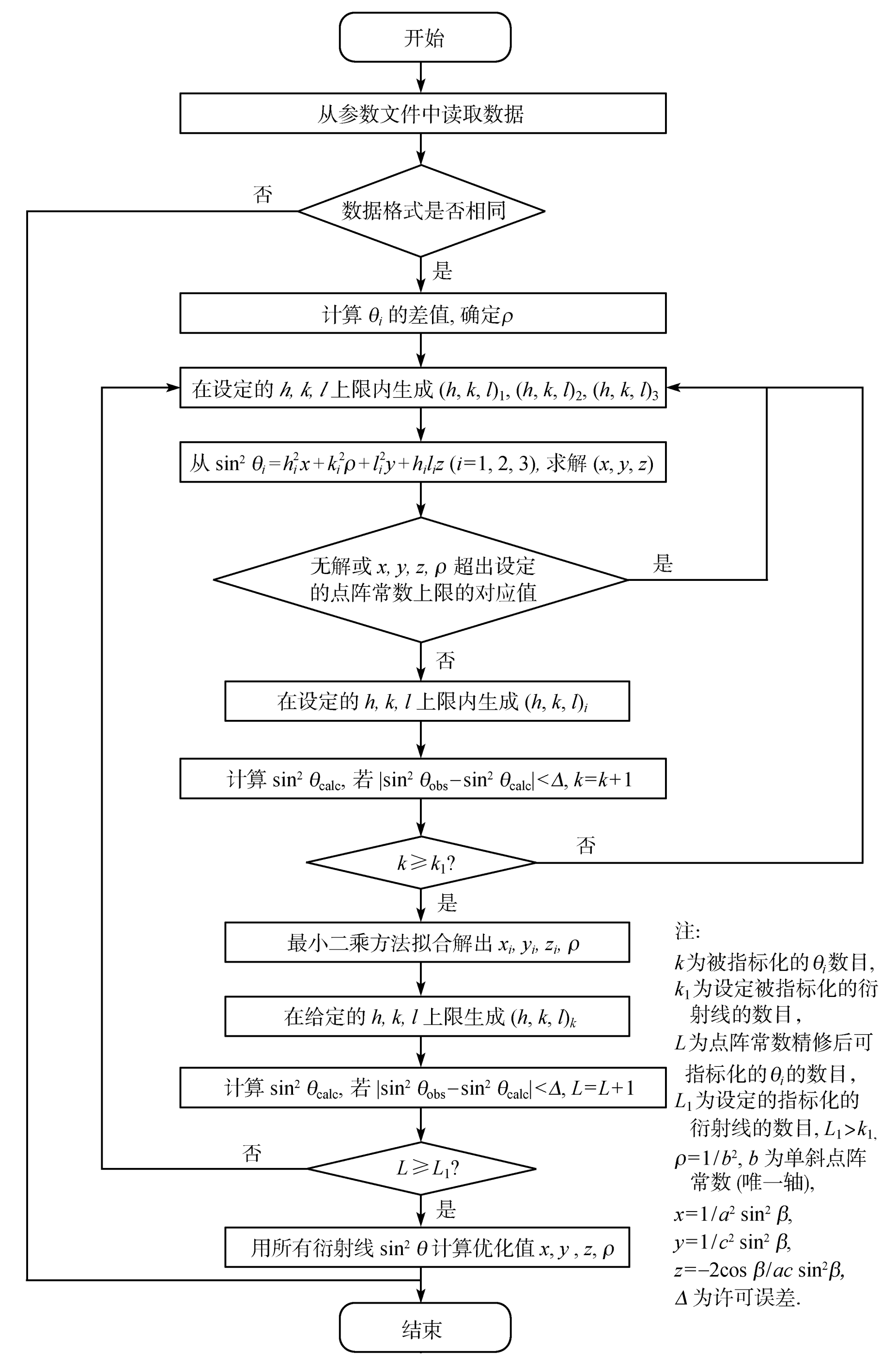


图 5.9　TREOR 90 程序流程图
(引自韩苍穹博士学位论文,中国科学院物理研究所,2001)

每一条衍射线作为 Q_1,选最前面的六条线中某一条线作为 Q_2,让 $m,n=1,2,3,4$ 进行组合,寻找属于不同构带的衍射线.

维塞(Visser)根据德沃尔夫晶带分析法编制了全自动计算程序[31],这个程序包括以下五个组成部分.

(1) 找出晶带并加以约化.

(2) 检验所确定的基矢量是否有一个或两个可取半值. 用最小二乘方法使参数精确化,计算纯属偶然发现的晶带的几率(质量因素).

(3) 找出具有共同倒易点阵列线的成对晶带,并确定这些晶带夹角.

(4) 约化所找到的点阵单胞,如有必要按标准化方法描述点阵,进行变换.

(5) 试行标定前 20 条衍射线的面指数,经最小二乘方法修正点阵常数后,再标定前 20 条衍射线,记下实际被指标化的线数,并计算品质因数.

5.6.3　二分法

Louër 等[38]提出用二分法计算机程序自动指标化粉末衍射图谱. 这一方法基于在正空间,以晶胞的边长和轴间角作为变量,在有限的区域内,如果存在可能解的话,用二分法逐步缩小范围. 在 n 维空间无遗漏地寻找指标化的结果,n 为待测晶胞参数的数目. 1972 年二分法用于指标化正交晶系($n=3$)和更高对称性的晶体($n=2$ 和 $n=1$)的粉末衍射图谱. 1982 年扩展到单斜晶系($n=4$)的指标化. 目前常用的 DICVOL 91 指标化的计算机程序可适用于所有粉末衍射图谱的指标化,包括 $n=6$ 的三斜晶系. 图 5.10 是以单斜晶系($n=4$)为例的 DICVOL 91 计算机程序的流程图.

对于单斜晶系($n=4$),将式(5.40)改写为

$$\frac{4\sin^2\theta}{\lambda^2}=\frac{1}{d^2}=Q_{(hkl)}=f(A,C,\beta)+g(B) \tag{5.40a}$$

式中,$f(A,C,\beta)=h^2/A^2+l^2/C^2-2hl\cos\beta/AC$, $g(B)=k^2/B^2$, $A=a\sin\beta$, $B=b$, $C=c\sin\beta$.

4 个待测参数 A,B,C,β 的大小范围限制在 $[A_-,A_+]$, $[B_-,B_+]$, $[C_-,C_+]$ 和 $[\beta_-,\beta_+]$ 间隔内,其中

$$\begin{gathered}[A_-=A_0+np,\quad A_+=A_-+p]\\ [B_-=B_0+mp,\quad B_+=B_-+p]\\ [C_-=C_0+tp,\quad C_+=C_-+p]\\ [\beta_-=\beta_0+v\Theta,\quad \beta_+=\beta_-+\Theta],\ \beta_0=90^\circ\end{gathered}$$

全部待测参数用整数 n,m,t 和 v 的增量覆盖. p 和 Θ 的计算机扫描步宽分别为 0.04Å 和 5°. A_0,B_0,C_0 分别为 A,B,C 参数的最小值,2θ 的测量误差取 $\Delta(2\theta)=0.03°\sim0.04°$. 为避免重复多余的计算,可应用一些约束条件. 假设 d_1 是观察

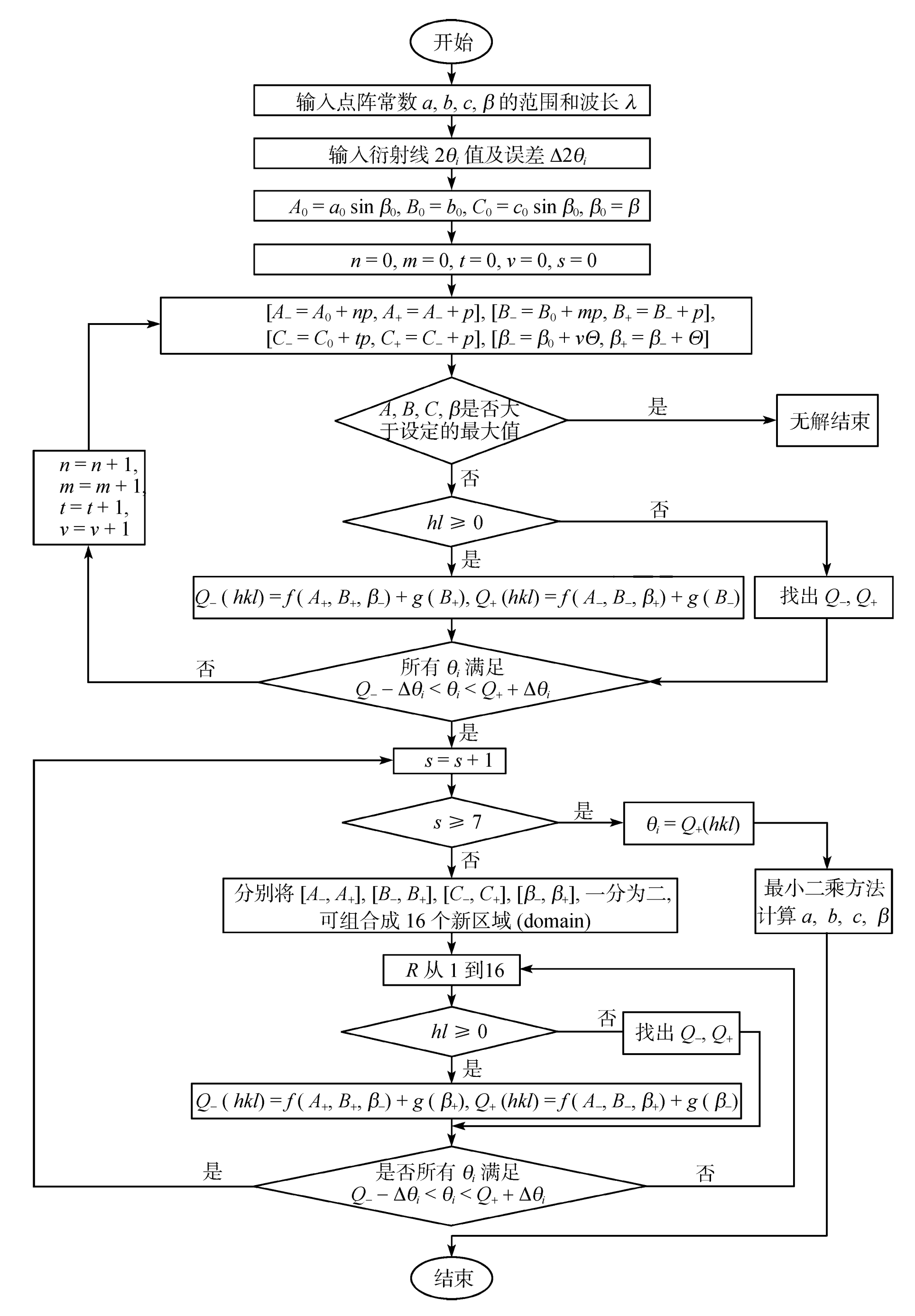


图 5. 10　DICVOL 91 程序流程图

（引自韩苍穹博士学位论文(经陈小龙修改)，中国科学院物理研究所，2001）

到的最大面间距值,$A \geqslant C$,当 $A > B$ 时,A_0 的最小限值 $A_0 = d_1 - \Delta d_1$;如果 $A < B$,则 $B_0 = d_1 - \Delta d_1$. 对于 $hl \geqslant 0$ 的情况,$Q_-(hkl)$ 和 $Q_+(hkl)$ 分别为:$Q_-(hkl) = f(A_+, C_+, \beta_-) + g(B_+)$ 和 $Q_+(hkl) = f(A_-, C_-, \beta_+) + g(B_-)$. 对于 $hl < 0$ 的情况,则根据式(5.40a)的不同组合寻找 $Q_-(hkl)$ 和 $Q_+(hkl)$,由参数 A, B, C, β 的间隔所确定的 $Q_-(hkl)$ 和 $Q_+(hkl)$ 区域内,所计算的 Q_i 值,如果在实验误差 ΔQ_i 范围内与观察值相符合,则保留[$Q_-(hkl), Q_+(hkl)$]这个区域,真正的解将包括在这一区域内,并作进一步仔细分析. 摒弃其他与实验结果不符合的组合区域.

将观察值与[$Q_-(hkl), Q_+(hkl)$]区域计算值符合的[A_-, A_+],[B_-, B_+],[C_-, C_+]和[β_-, β_+]间隔二等分组成 $2^4 = 16$ 个子域(subdomain). 其中[A_-, A_+]分为[$A_-, A_- + p/2$]和[$A_- + p/2, A_+$]两组,[B_-, B_+]分为[$B_-, B_- + p/2$]和[$B_- + p/2, B_+$]两组,[C_-, C_+]分为[$C_-, C_- + p/2$]和[$C_- + p/2, C_+$]两组,[β_-, β_+]分为[$\beta_-, \beta_- + \Theta/2$]和[$\beta_- + \Theta/2, \beta_+$]两组. 从 16 个子域中,用上述方法从中挑选出与实验结果相符合的新子域. 对新子域再进行二等分,重复以上计算,不断缩小范围. 经过七轮二分法处理,A, B, C 的间隔范围将缩小到 0.0003°,β 的间隔范围缩小到 0.04°,与实验误差相一致. 如果二分法指标化程序应用成功,最后经最小二乘方法计算出点阵常数 a, b, c 和 β 值,并评估其正确性.

5.6.4　等原子三线法

在§5.4 指标化图解法中所介绍的三线图解法[15],虽然原则上可以推广到正交或单斜晶系[16],但实际上它只能处理一些特殊的情况. 陆学善等[49]根据这种方法的原理,利用电子计算机程序进行处理,图 5.11 是用 Fortran 语言编写的正交晶系计算机程序指标化的框图.

对于正交晶系,每一条衍射线均满足方程式(5.21)

$$\sin^2\theta_i = h_i^2 A + k_i^2 B + l_i^2 C$$

式(5.21)中的 $A = \lambda^2/4a^2$, $B = \lambda^2/4b^2$, $C = \lambda^2/4c^2$.

程序的第一部分内容是组成所有可能的方程式并求解. 对于正交晶系,任何一条衍射线(hkl)在 A-B-C 三维空间中可用一平面方程式表示,三个联立方程式的共解代表三个平面在空间的交点. 取三条独立的低角度衍射线,假设其米勒指数 h, k, l 不大于 2,则除了无解和等价联立方程组外,可得 2162 个相互独立的解. 显然,其中只有 $A > 0, B > 0, C > 0$ 的解才是有意义的可能的物理解. 这种非零正解数目约占独立解的 30%.

其次是根据式 $ABC = K_Z(1 \pm \delta)$,$K_Z = \left(\dfrac{\rho\lambda^3}{8Mm_0Z}\right)^2$[式中符号的含义同式(5.20),$\delta$ 为误差值]. 用一系列等原子曲面从可能的解中检出正确的解.

上述检出方法虽属可行,但检出过程收敛较慢. 程序的第三部分是发展一种

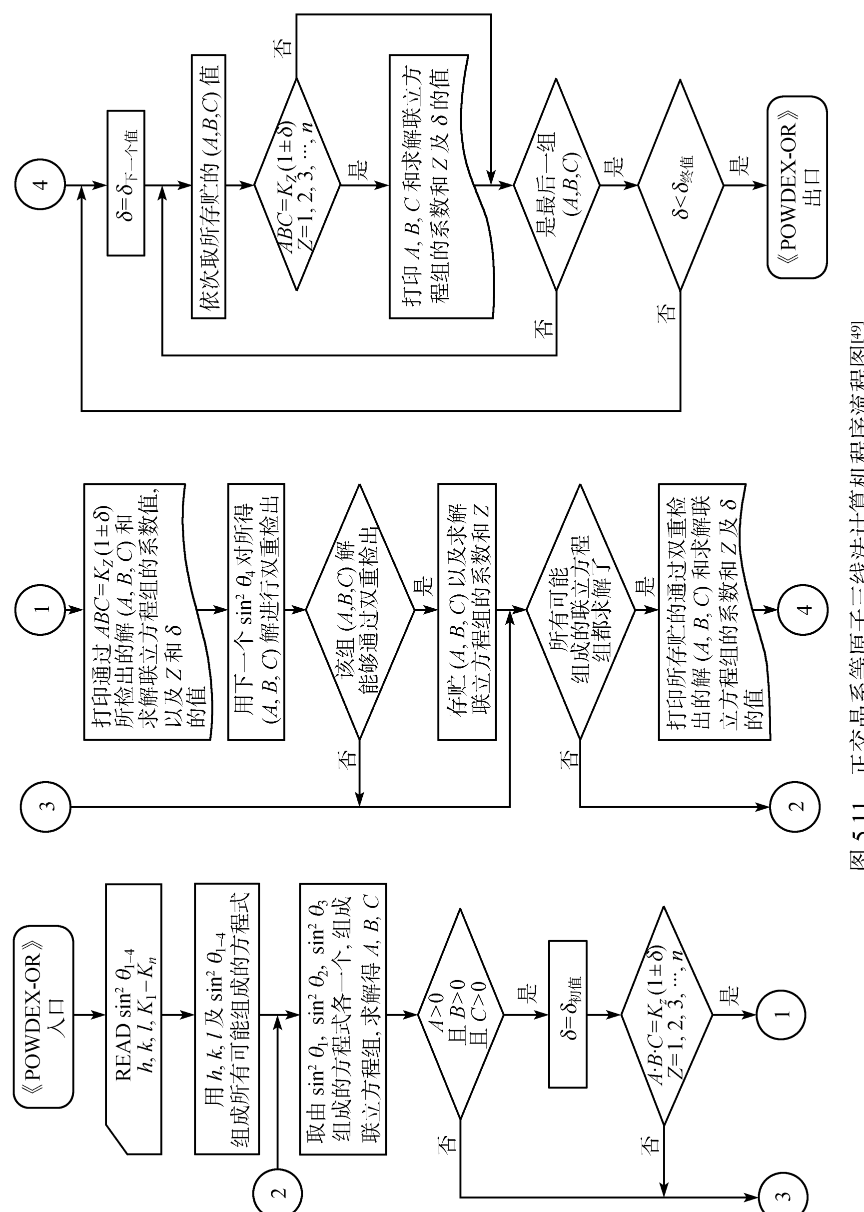


图 5.11 正交晶系等原子三线法计算机程序流程图[49]

双重检出法,其原理是把经等原子曲线所检出的结果,再进行一次检出. 第二次检出方法是把第一次检出的解代入方程式(5. 21),并选取不同于已组成求解联立方程组的另一条低角度衍射线的 $\sin^2\theta$ 值(例如 $\sin^2\theta_4$),如果某个解是物理点的解,则必然可以找出一组指数三重数使式(5. 21)成立. 当然,此时式(5. 21)中的 $\sin^2\theta$ 应包含有许可的偏差. 若找不到指数三重数使式(5. 21)成立,则舍去这个解,如此重复直至获得正确的物理解为止.

此外,在实际应用中计算机指标化程序有很多,例如雪莱(Shirley)的网络法[40]、巴拉巴什(Барабаш)等的系数尝试法[36],郭常霖[51]等的 Q 值差重复数解析法等.

在进行指标化时,程序中设有可调的控制误差窗口 D,当 $D \geqslant |Q_{obs} - Q_{cal}|_i$ 时,则认为第 i 衍射线已被指标化. 由于 $\Delta Q = \frac{4}{\lambda^2}\sin 2\theta \cdot \Delta\theta$ 与衍射角有关,所以有的程序,对于高衍射角和低衍射角分别设置可调的控制误差窗口 D_1 和 D_2,也有的程序在用低角度衍射线作为基矢求解方程组时,将许可误差放大 2 ~3 倍. 对于控制误差窗口 D 值的给定,取决于衍射线的准确度. 给定误差窗口的 D 值太大,容易获得多解的结果. 如果衍射线的准确度较低,所给定的 D 值又太小,则会出现无解.

§5. 7　约　化　胞[1]

5. 7. 1　约化胞概念

每一个点阵由它的晶胞单值地确定. 但是在同一个点阵中有无限多种选定晶胞的方法,约化胞是从无限多种的晶胞中挑选出作为标准的晶胞. 约化胞的概念首先是布拉维(Bravais)提出的,布拉维将由一个阵点引出的三条基本(最短)平移作为四面体的棱边,这种四面体定义为基本四面体,它的体积为初基晶胞体积的 1/6. 基本四面体的底由点阵的两个最短平移所组成,即具有最大密度面网的基本三角形,其中一个角可能是直角. 所有三个斜面与底面构成的两面角均为锐角,这些两面角中的两个在有些情况下可能是直角. 因此,基本四面体的第四个顶点的位置必须在基本三角形的上面或下面,并投影在基本三角形内,或与基本三角形的某一个点重合. 如果第四个顶点投射在基本三角形内部,则所有两面夹角为锐角. 如果第四个顶点投射在基本三角形的一个顶点上,则有两个面间夹角为直角. 如果基本三角形为直角三角形,第四个顶点又投射在直角三角形的直角顶上,则基本四面体将有三个直角面间角.

基本四面体最基本的特征是由两个最短平移和第三个与上述两个不在同一平面的最短平移所构成,即由三个不共面的最短平移所组成. 基本四面体的四个面是四个最密阵点的点阵面.

约化胞是由基本四面体的三个最短的棱边所组成的平行六面体,所以约化胞的特征是:它的棱边是不共面点阵的三个最短的平移.

5.7.2 确定约化胞的方法

任一初始晶胞,例如经指标化所得的三个矢量为 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 的晶胞,可以变换为约化胞. 这个变换是容易实现的,因为点阵中的任一阵点,均可通过平移与任一其他阵点相重合

$$\boldsymbol{t} = u\boldsymbol{a} + v\boldsymbol{b} + w\boldsymbol{c} \tag{5.48}$$

式中 u,v,w 为整数.

从任一初始晶胞找约化胞可归结为从任意 3 个矢量 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 找三个最短的不共面矢量 $\boldsymbol{t}_1$,$\boldsymbol{t}_2$ 和 $\boldsymbol{t}_3$,这 3 个 $\boldsymbol{t}$ 就是约化胞的三条棱边,可用图解法、计算法和解析法求得.

1. 图解法 令原始晶胞的点阵常数为:a,b,c,α,β,γ. 绕作为原点的阵点作圆球,圆球的半径为晶胞的最大边长,例如 c,根据约化胞的定义,只有落在圆球内部比 a,b,c 短的平移才有可能作为约化胞的基矢.

比较方便的方法是将点阵投影到两个较大的平移量 $\boldsymbol{b}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 的平面上,如图 5.12(a)所示. 这个平面是圆球的赤道面,其阵点是以 b,c 为边、α 为夹角的平行四边形的顶点. 圆球内的其他阵点应位于平行于赤道面的若干个等距离的平面内,每个平面上阵点的位置与赤道面相同,但所有的阵点都移动 δ 距离[见图 5.12(b)]. 其移动方向为 ϕ 角[见图 5.12(a)]. 因此,图解法主要的问题是确定 δ 和 ϕ 值.

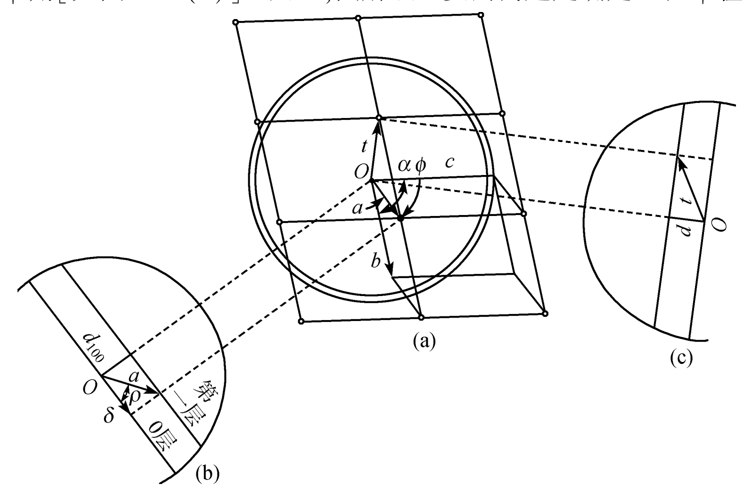


图 5.12 阵点在 b-c 平面上的投影

平行于赤道面的面间距为 d_{100}[见图 5.12(c)],d_{100} 可从倒易点阵常数 a^* 来计算.

$$d_{100} = 1/a^* \tag{5.49}$$

$$a^* = bc\sin\alpha/V \tag{5.50}$$

从图 5.12(b)可见

$$\sin\rho = d_{100}/a \tag{5.51}$$

$$\cos\rho = \delta/a \tag{5.52}$$

因此

$$\delta = a\cos\left(\sin^{-1}\frac{d_{100}}{a}\right) \tag{5.53}$$

为了求得相邻点阵平面相互移动的方向 φ,作球面三角形,其顶点 A,B,C 位于球面与 a,b,c 轴的交点,它的弧边等于轴间角 α,β,γ,如图 5.13(a)所示.

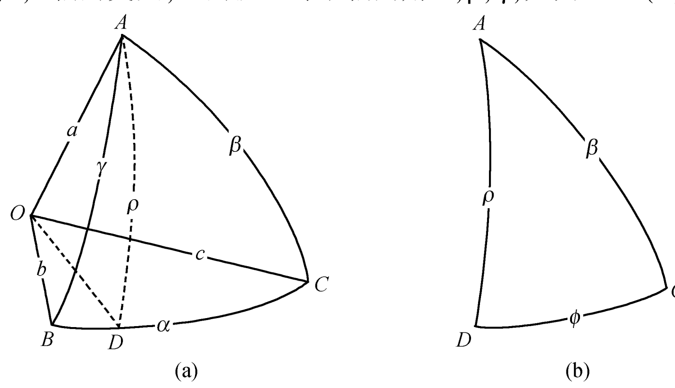


图 5.13　阵点的球面三角球

通过 A 点作大圆的弧,垂直于 BC 边,让 AD 弧等于 ρ 角,D 点确定了 a 轴在 b-c 平面上投影的方向,D 的位置由 φ 角确定. 图 5.13(b)为直角球面三角形,ρ,φ,∠C 角之间的关系为

$$\tan\angle C = \tan\rho/\sin\phi \tag{5.54}$$

由于 $\angle C = 180 - \gamma^*$,因此

$$-\tan\gamma^* = \tan\rho/\sin\phi \tag{5.55}$$

从式(5.53)和式(5.55)可以求得邻近平面投影在赤道面上阵点的位置. 图 5.12(c)是垂直于平移投影方向的圆球切面,垂直平移分量值为 d_n,n 为阵点所在平面的序数. 通常只要考虑邻近赤道面的一个平面. 如果图的尺寸与平移值存在简单对应关系,则可容易确定约化胞的基矢 t 值. 用图解法求约化胞比较直观,但它的准确度较差.

2. 计算法　约化胞 3 个最短平移可直接计算,根据式(5.48),每个假设作为基矢的最短矢量可以表示为非约化胞任意棱边的矢量和,其基矢的绝对值可用自身的标乘来计算

$$\boldsymbol{t}\cdot\boldsymbol{t}=(u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c})\cdot(u\boldsymbol{a}+v\boldsymbol{b}+w\boldsymbol{c}) \tag{5.56}$$

$$t^2=u^2a^2+v^2b^2+w^2c^2+2uvab\cos\gamma+2vwbc\cos\alpha+2wuca\cos\beta \tag{5.57}$$

计算法求约化胞, 即当 u,v,w 不太大时, 用式(5.57)求解. 用这个方法找到的最短的 t 作为约化胞的棱边. 由于 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ 值为常数,这个计算并不复杂,将式(5.57)改写成

$$t^2=u^2k_1+v^2k_2+w^2k_3+uvk_4+vwk_5+wuk_6 \tag{5.58}$$

式(5.58)中的系数

$$\left.\begin{aligned}&k_1=a^2,\quad k_2=b^2,\quad k_3=c^2\\&k_4=2ab\cos\gamma,\quad k_5=2bc\cos\alpha\\&k_6=2ac\cos\beta\end{aligned}\right\} \tag{5.59}$$

这些系数都是常数. 用计算机程序不难求解不同 $u,v,w(0,1,2,\cdots$,但不能三者均为0)值时的 t^2 值,当计算足够多的 t^2 值时,就可出现三个非零的最小的 t^2 值,如果它们不共面的话,则这三个最小的 t 值,即为约化胞的三个棱边,如果三个最小 t^2 值所在的平面包含有若干个 $u=0,v=0$ 和 $w=0$ 的点,则这三个最小基矢是共面的. 如果所挑选的三个棱边是共面的话,则除了选择其中最小的两个 t 值作为约化胞的基矢外,再选取一个与前两个 t 不共面的最小 t 值,作为约化胞的第三个基矢.

从以上的计算给出了作为约化胞的三个最短棱边的长度

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{t}_1&=u_1\boldsymbol{a}+v_1\boldsymbol{b}+w_1\boldsymbol{c}\\\boldsymbol{t}_2&=u_2\boldsymbol{a}+v_2\boldsymbol{b}+w_2\boldsymbol{c}\\\boldsymbol{t}_3&=u_3\boldsymbol{a}+v_3\boldsymbol{b}+w_3\boldsymbol{c}\end{aligned}\right\} \tag{5.60}$$

约化胞的轴间角,即 $\boldsymbol{t}_2$ 与 $\boldsymbol{t}_3$,$\boldsymbol{t}_3$ 与 $\boldsymbol{t}_1$ 和 $\boldsymbol{t}_1$ 与 $\boldsymbol{t}_2$ 之间的夹角. 可用下式计算:

$$\boldsymbol{t}_1\cdot\boldsymbol{t}_2=t_1t_2\cos(\widehat{\boldsymbol{t}_1,\boldsymbol{t}_2}) \tag{5.61}$$

$$\cos(\widehat{\boldsymbol{t}_1,\boldsymbol{t}_2})=\frac{\boldsymbol{t}_1\cdot\boldsymbol{t}_2}{t_1t_2} \tag{5.62}$$

$$\begin{aligned}\cos(\widehat{\boldsymbol{t}_1,\boldsymbol{t}_2})&=\frac{(u_1\boldsymbol{a}+v_1\boldsymbol{b}+w_1\boldsymbol{c})\cdot(u_2\boldsymbol{a}+v_2\boldsymbol{b}+w_2\boldsymbol{c})}{t_1t_2}\\&=\frac{1}{t_1t_2}[u_1u_2a^2+v_1v_2b^2+w_1w_2c^2+(u_1v_2+u_2v_1)ab\cos\gamma\\&\quad+(v_1w_2+v_2w_1)bc\cos\alpha+(w_1u_2+w_2u_1)ac\cos\beta]\end{aligned} \tag{5.63}$$

利用式(5.63)可以求得约化胞 $\boldsymbol{t}_1$ 与 $\boldsymbol{t}_2$ 的轴间夹角. 用同样的方法可以求得 $\boldsymbol{t}_2$ 与 $\boldsymbol{t}_3$ 和 $\boldsymbol{t}_3$ 与 $\boldsymbol{t}_1$ 的轴间夹角.

3. 解析法 解析法是找约化胞的第三种方法,是比较常用的一种方法. 它是每一步改变一个平移将非约化胞逐渐顺序地变换为约化胞.

由于作为约化胞的三个棱边是三个最短不共面的平移,因此下述三个定理是正确的.

定理 1　约化胞的三个不同的面是二维约化胞,如果是非初基晶胞的话,则逆说法不成立.

定理 2　如果三维晶胞的三个不同的面是约化二维晶胞,如果它是初基晶胞的话,则这个三维晶胞也是约化的.

定理 3　约化胞的必要和充分的标志是:任何一对基矢标乘的绝对值不能大于任一基矢平方值的一半. 例如

$$|\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}| \leqslant \frac{1}{2}a^2 \tag{5.64}$$

$$|\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}| \leqslant \frac{1}{2}b^2 \tag{5.65}$$

这个结论的正确性,可从约化胞的定义得到证明.

式(5.64)与式(5.65)可以用来确定约化胞的“带”,根据布拉维术语,“带”由两条平行的阵点列限制,这种“带”如图 5.14 所示. “带”的方向用若干个平移 $\boldsymbol{a}$ 来确定,$\boldsymbol{a}$ 不一定是面网的最短平移. 用 $\boldsymbol{b}_1,\boldsymbol{b}_2,\cdots,\boldsymbol{b}_n$ 表示连接“带”的一边与另一边阵点的平移,令“带”宽为 s,而 $\boldsymbol{b}_1$ 与 $\boldsymbol{b}_2$ 是最接近于 s 的“带”的横向平移. 如果 $\boldsymbol{b}_1$ 是“带”中最短的横向平移,从图 5.14 可见,“带”的横向平移可以通过 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_1$ 来表示. 表 5.11 是若干个这类平移的特征.

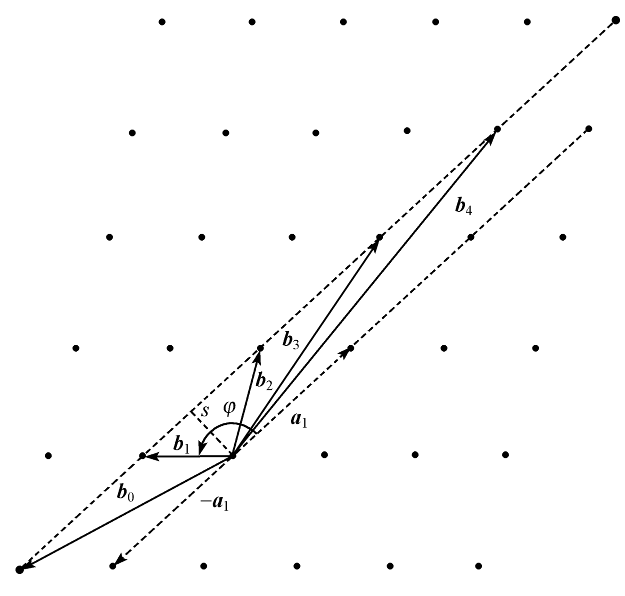


图 5.14　两条平行的阵点所组成的“带”

表 5.11 “带”的横向平移的特征

平 移	在 $\boldsymbol{a}_1$ 上的投影值	$\boldsymbol{a}_1$ 值乘上投影值	用矢量表示的乘积
$\boldsymbol{b}_4=\boldsymbol{b}_1+3\boldsymbol{a}_1$	$b_1\cos\varphi+3a_1$	$b_1a_1\cos\varphi+3a_1^2$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+3a_1^2=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1$
$\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_1+2\boldsymbol{a}_1$	$b_1\cos\varphi+2a_1$	$b_1a_1\cos\varphi+2a_1^2$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+2a_1^2=\boldsymbol{b}_3\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1-a_1^2$
$\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{a}_1$	$b_1\cos\varphi+a_1$	$b_1a_1\cos\varphi+a_1^2$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+a_1^2=\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1-2a_1^2$
$\boldsymbol{b}_1=\boldsymbol{b}_1$	$b_1\cos\varphi$	$b_1a_1\cos\varphi$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1-3a_1^2$
$\boldsymbol{b}_0=\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{a}_1$	$b_1\cos\varphi-a_1$	$b_1a_1\cos\varphi-a_1^2$	$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1-a_1^2=\boldsymbol{b}_0\cdot\boldsymbol{a}_1=\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1-4a_1^2$

从表 5.11 可见,如果从平移 $\boldsymbol{b}_4$ 开始,从它与 $\boldsymbol{a}_1$ 标积中减去 a_1^2,则其数值减小,并等价于从矢量 $\boldsymbol{b}_4$ 转变为 $\boldsymbol{b}_3$. 假如从 $\boldsymbol{b}_4\cdot\boldsymbol{a}_1$ 标积中顺序减去若干次 a_1^2,则每步将等价于图 5.14 中从“带”某一横向平移过渡到另一个,依次相减,标积值逐渐减小,通过零到负值,在零值这一边或那一边将会有一个是最小值. 在图 5.14 的例子中,最小值是负值 $\boldsymbol{b}_1$. $\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1$ 最小值的获得就意味着得到了“带”的横向最小平移. 这个方法是一个很精细的解析法. 对于阵点网的两个平移,可以先固定一个平移不变,使另一个平移转化为最小值,顺序应用这个方法到另一个,而后得到另一个最小平移. 如果有必要的话,可重复约化第一个平移,直到获得阵点网的两个最小平移(当新的平移量 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 的标积 $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$ 值$\leqslant\frac{1}{2}a^2$ 和$\frac{1}{2}b^2$ 时,则约化终止).

令初始非约化晶胞的平移为 $\boldsymbol{a}_1$ 和 $\boldsymbol{b}_1$,同时 $\boldsymbol{a}_1$ 比 $\boldsymbol{b}_1$ 短,轴夹角为 γ,则标积 $\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1=a_1b_1\cos\gamma$,由于$|b_1|>|a_1|$,先约化 $\boldsymbol{b}$ 平移,从 $\boldsymbol{b}$ 中减去 $n\boldsymbol{a}_1$ 值,得到第二个新的平移

$$\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{b}_1-n\boldsymbol{a}_1$$

同时得到 $\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1-na_1^2$,这个过程结束时,新标积 $\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2\leqslant\frac{1}{2}a_2^2$. 约化 $\boldsymbol{a}_2$,方法同上,使新标积

$$\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{b}_3\leqslant\frac{1}{2}b_3^2$$

如果有必要,这个方法一直重复进行,直至获得最小平移 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 为止.

上述方法同样可用于三维初始晶胞的约化. 棱边长为 a,b,c;c 是最长的棱边,它应先约化,特别是在 $\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$ 标积具有较大值的情况. 从 $\boldsymbol{c}$ 中减去(或加上)矢量 $\boldsymbol{a}$ 或 $\boldsymbol{b}$. 假如从 $\boldsymbol{c}_1$ 中减去矢量 $\boldsymbol{a}$,则初始和新晶胞特征如下:

初始晶胞	新晶胞
$\boldsymbol{a}_1$	$\boldsymbol{a}_2=\boldsymbol{a}_1$
$\boldsymbol{b}_1$	$\boldsymbol{b}_2=\boldsymbol{b}_1$
$\boldsymbol{c}_1$	$\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1$
$\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1$	$\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1)=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1$

$$\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 \qquad \boldsymbol{c}_2 \cdot \boldsymbol{a}_2 = (\boldsymbol{c}_1 - \boldsymbol{a}_1) \cdot \boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 - a_1^2$$

$$\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 \qquad \boldsymbol{a}_2 \cdot \boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1$$

初始晶胞和新晶胞的图示见图 5. 15(a)和(b),$\boldsymbol{c}$ 的约化直至 $\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 - na_1^2$ 的绝对值不再减小为止.

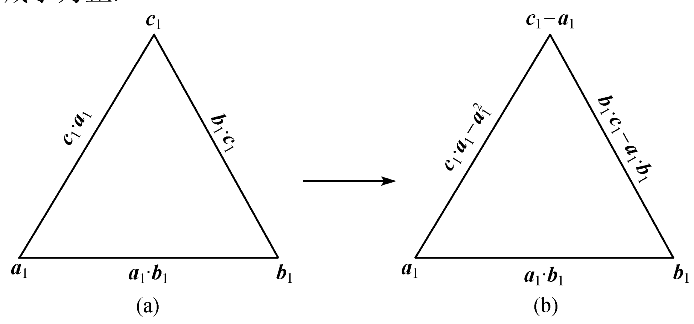


图 5. 15　晶胞约化图示

(a) 初始晶胞; (b)新晶胞

5. 7. 3　约化胞的类型

任何初始晶胞经用图解法、计算法或解析法所得的约化胞,通常用六个标积量(为便于书写 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$ 分别记为 1,2,3):$s_{11}(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a})$,$s_{22}(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b})$,$s_{33}(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c})$,$s_{23}(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c})$,$s_{31}(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a})$和 $s_{12}(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b})$表示. 从六个标积量中可以计算得三个棱边长 a,b,c 和三个轴间角 α,β,γ,其图示表示法与点阵常数表示法对应关系见图 5. 16. 六个标积的排列形式如下:

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33} \\ s_{23} & s_{31} & s_{12} \end{bmatrix}$$

晶体有 14 种布拉维晶胞类型,但是有几种类型的布拉维晶胞,可用几种约化胞来表示同一布拉维晶胞,因此有 41 种约化胞见表 5. 12. 有的约化胞的差别仅在于短、中、长轴的排列方向. 表 5. 12 括号中的数字为不考虑这种重复表示法后所得到的约化胞数目,共有 27 种.

尼格利(Niggli)[1]对约化胞标积表示法作了详细的考虑. 下标符号相同的标积 s_{11},s_{22},s_{33}为对称的,下标符号不同的标积 s_{23},s_{31},s_{12}为不对称的. 对称标积有四种不同情况,即

$$s_{11} = s_{22} = s_{33}, \quad s_{11} = s_{22} \neq s_{33}, \quad s_{11} \neq s_{22} = s_{33}, \quad s_{11} \neq s_{22} \neq s_{33}$$

不对称标积 s_{23},s_{31},s_{12}可分为(+),0,(−)三种情况. 表 5. 13 列出了 41 种约化胞的标积表示. 指标化结果,经约化获得约化胞后,首先观察其对称标积属于上述四种情况的哪一种,而后考虑不对称标积. 除了观察不对称标积(+),0,(−)外,还要注意不对称标积与对称标积有什么关系. 表 5. 13 中不对称标积排列排序为从(+)到(−).

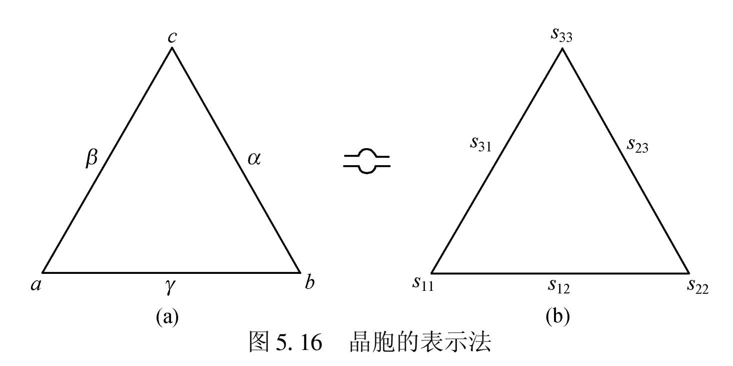


图 5.16 晶胞的表示法

(a) 点阵常数表示法;(b) 标积表示法

表 5.12 约化胞标积表示法的数目(括号中的数字为不考虑重复表示后的数目)

晶系	晶胞类型				
	P	*I*	*F*	*C*	*R*
立方	1(1)	1(1)	1(1)		
四方	2(1)	3(3)			
六角	2(1)				
三角					4(3)
正交	1(1)	3(3)	2(2)	5(2)	
单斜	3(1)	3(3)[1)]		8(3)	
三斜	2(1)				

1) 布拉维单斜体心晶胞可以用单斜 *C* 心晶胞表示,也可以用单斜体心晶胞表示.

5.7.4 约化胞变换为标准单胞

假如标准单胞是初基的,则约化胞的轴与标准单胞的晶轴是一致的. 约化胞就是标准单胞. 在其他情况下,标准单胞轴 $\boldsymbol{A},\boldsymbol{B},\boldsymbol{C}$ 可从约化胞的轴 $\boldsymbol{t}_1,\boldsymbol{t}_2,\boldsymbol{t}_3$ 变换而得. 其变换的关系式如同式(5.60)所示

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{A} &= u_1\boldsymbol{t}_1 + v_1\boldsymbol{t}_2 + w_1\boldsymbol{t}_3 \\ \boldsymbol{B} &= u_2\boldsymbol{t}_1 + v_2\boldsymbol{t}_2 + w_2\boldsymbol{t}_3 \\ \boldsymbol{C} &= u_3\boldsymbol{t}_1 + v_3\boldsymbol{t}_2 + w_3\boldsymbol{t}_3 \end{aligned}\right\} \tag{5.66}$$

对于各种不同类型约化胞的变换系数 u,v,w 列在表 5.13 中,轴间夹角可用式(5.62)或式(5.63)来计算. 对于一部分晶系,由于轴间夹角是确定值,无需计算. 三斜晶系只有初基晶胞,由于初基晶胞与约化胞的轴是相一致的,约化胞的轴间夹角也即为三斜初基晶胞的轴间夹角,因此实际上真正需要计算的只有单斜晶系的 β 角.

表 5.13　尼格利约化胞表示法

对称标积	不对称标积			晶系	晶胞类型	坐标轴变换系数 u,v,w		
	s_{23}	s_{31}	s_{12}			$\boldsymbol{A}=u_1\boldsymbol{t}_1+v_1\boldsymbol{t}_2+w_1\boldsymbol{t}_3$	$\boldsymbol{B}=u_2\boldsymbol{t}_1+v_2\boldsymbol{t}_2+w_2\boldsymbol{t}_3$	$\boldsymbol{C}=u_3\boldsymbol{t}_1+v_3\boldsymbol{t}_2+w_3\boldsymbol{t}_3$
$s_{11}=s_{22}=s_{33}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	立方	F	1 $\bar{1}$ 1	1 1 $\bar{1}$	$\bar{1}$ 1 1
	s_{23}	s_{23}	s_{23}	三角	R	1 $\bar{1}$ 0	$\bar{1}$ 0 1	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$
	0	0	0	立方	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{23}$	三角	R	1 $\bar{1}$ 0	$\bar{1}$ 0 1	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{1}$
	$\frac{1}{3}s_{11}$	$\frac{1}{3}s_{11}$	$\frac{1}{3}s_{11}$	立方	I	1 0 1	1 1 0	0 1 1
	$\frac{1}{2}(\bar{s}_{11}-\bar{s}_{12})$	$\frac{1}{2}(\bar{s}_{11}-\bar{s}_{12})$	$\bar{s}_{12}$	四方	I	1 0 1	1 1 0	0 1 1
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{31}$	$(\bar{s}_{11}-\bar{s}_{23}-\bar{s}_{31})$	正交	I	1 0 1	1 1 0	0 1 1
$s_{11}=s_{22}\neq s_{33}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	三角	R	1 0 0	$\bar{1}$ 1 0	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 3
	0	0	0	四方	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	0	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	六角	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	0	$\bar{s}_{12}$	正交	C	1 1 0	$\bar{1}$ 1 0	0 0 1
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{12}$	单斜	C	1 1 0	$\bar{1}$ 1 0	0 0 1
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	0	四方	I	1 0 0	0 1 0	1 1 2
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{23}$	$(\bar{s}_{11}-2\bar{s}_{23})$	正交	F	1 $\bar{1}$ 0	1 1 2	$\bar{1}$ $\bar{1}$ 0
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{31}$	$(\bar{s}_{11}-\bar{s}_{23}-\bar{s}_{31})$	单斜	I	0 1 1	1 1 0	1 0 1
$s_{11}\neq s_{22}=s_{33}$	$\frac{1}{4}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	四方	I	0 $\bar{1}$ 1	1 $\bar{1}$ $\bar{1}$	1 0 0
	s_{23}	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	正交	I	$\bar{1}$ 0 0	$\bar{1}$ 1 1	0 $\bar{1}$ 1
	0	0	0	四方	P	0 1 0	0 0 1	1 0 0
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	0	0	六角	P	0 1 0	0 0 1	1 0 0
	$\bar{s}_{23}$	0	0	正交	C	0 1 1	0 $\bar{1}$ 1	1 0 0
	$\frac{1}{2}\left(\bar{s}_{22}-\frac{1}{3}\bar{s}_{11}\right)$	$\frac{1}{3}s_{11}$	$\frac{1}{3}s_{11}$	三角	R	1 2 1	0 $\bar{1}$ 1	1 0 0
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{31}$	$\bar{s}_{31}$	单斜	C	0 1 1	0 $\bar{1}$ 1	1 0 0

续表

对称标积	不对称标积			晶系	晶胞类型	坐标轴变换系数 u,v,w		
	s_{23}	s_{31}	s_{12}			$\boldsymbol{A}=u_1\boldsymbol{t}_1+v_1\boldsymbol{t}_2+w_1\boldsymbol{t}_3$	$\boldsymbol{B}=u_2\boldsymbol{t}_1+v_2\boldsymbol{t}_2+w_2\boldsymbol{t}_3$	$\boldsymbol{C}=u_3\boldsymbol{t}_1+v_3\boldsymbol{t}_2+w_3\boldsymbol{t}_3$
$s_{11}\neq s_{22}\neq s_{33}$	$\frac{1}{4}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	正交	F	$\bar{1}$ 2 0	$\bar{1}$ 0 2	1 0 0
	s_{23}	$\frac{1}{2}s_{11}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	单斜	I	1 0 $\bar{1}$	1 0 0	$\bar{1}$ 1 1
	$\frac{1}{2}s_{12}$	$\frac{1}{2}s_{11}$	s_{12}	单斜	C	$\bar{1}$ 0 0	$\bar{1}$ 0 2	0 1 0
	$\frac{1}{2}s_{31}$	s_{31}	$\frac{1}{2}s_{11}$	单斜	C	$\bar{1}$ 0 0	$\bar{1}$ 2 0	0 0 1
	$\frac{1}{2}s_{22}$	$\frac{1}{2}s_{12}$	s_{12}	单斜	C	0 $\bar{1}$ 0	0 $\bar{1}$ 2	1 0 0
	s_{23}	s_{31}	s_{12}	三斜	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	0	0	正交	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	$\bar{s}_{31}$	0	单斜	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1
	0	0	$\bar{s}_{12}$	单斜	P	1 0 0	0 0 1	0 1 0
	$\bar{s}_{23}$	0	0	单斜	P	0 1 0	1 0 0	0 0 1
	0	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	0	正交	C	1 0 0	$\bar{1}$ 0 $\bar{2}$	0 1 0
	$\bar{s}_{23}$	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	0	单斜	C	1 0 2	1 0 0	0 1 0
	0	0	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	正交	C	1 0 0	$\bar{1}$ $\bar{2}$ 0	0 0 1
	$\bar{s}_{23}$	0	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	单斜	C	1 2 0	1 0 0	0 0 1
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	0	0	正交	C	0 1 0	0 $\bar{1}$ $\bar{2}$	1 0 0
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	$\bar{s}_{31}$	0	单斜	C	0 1 2	0 1 0	1 0 0
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	0	正交	I	1 0 0	0 1 0	$\bar{1}$ $\bar{1}$ $\bar{2}$
	$\frac{1}{2}\bar{s}_{22}$	$\frac{1}{2}\bar{s}_{11}$	$\bar{s}_{12}$	单斜	I	1 0 0	1 1 2	0 1 0
	$\bar{s}_{23}$	$\bar{s}_{31}$	$\bar{s}_{12}$	三斜	P	1 0 0	0 1 0	0 0 1

5.7.5 约化处理应用实例

在上述三种约化处理方法中,图解法比较直观,但准确度低. 计算法虽然准确,但比较繁琐. 解析法是比较方便和准确的一种方法. 下面举出初基晶胞和带心的晶胞作为例子加以说明.

例一 初基晶胞:$MgWO_4$ 晶体经伊藤法指标化后点阵常数按 $a<b<c$ 顺序排列如下:

$$\left.\begin{aligned} a &= 4.693\text{Å}, \quad \alpha = 131.00° \\ b &= 4.935\text{Å}, \quad \beta = 89.57° \\ c &= 7.524\text{Å}, \quad \gamma = 90.665° \end{aligned}\right\} \tag{5.67}$$

用式(5.67)的数据,得

$$\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 = a_1^2 = 22.02, \quad \cos\alpha_1 = -0.6561$$

$$\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 = b_1^2 = 24.36, \quad \cos\beta_1 = 0.0075$$

$$\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 = c_1^2 = 56.61, \quad \cos\gamma_1 = -0.0116$$

$$\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 = b_1 c_1 \cos\alpha_1 = -24.37$$

$$\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 = a_1 c_1 \cos\beta_1 = 0.265$$

$$\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 = a_1 b_1 \cos\gamma_1 = -0.269$$

这些数据的标积图示见图5.17(a). $|\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1| > \frac{1}{2}b^2$,由于 $c > b > a$,应先约化 $\boldsymbol{c}_1$,这个约化比较方便的是在 $\boldsymbol{c}_1$ 矢量中加 $\boldsymbol{b}_1$ 矢量,直至 $|\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2| \leqslant \frac{1}{2}b_1^2$,其中 $\boldsymbol{c}_2 = \boldsymbol{c}_1 + n\boldsymbol{b}_1$,$\boldsymbol{b}_2 = \boldsymbol{b}_1$,这可用解析法进行计算

$$\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2 = \boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 + nb_1^2 = -24.37 + 24.36n \tag{5.68}$$

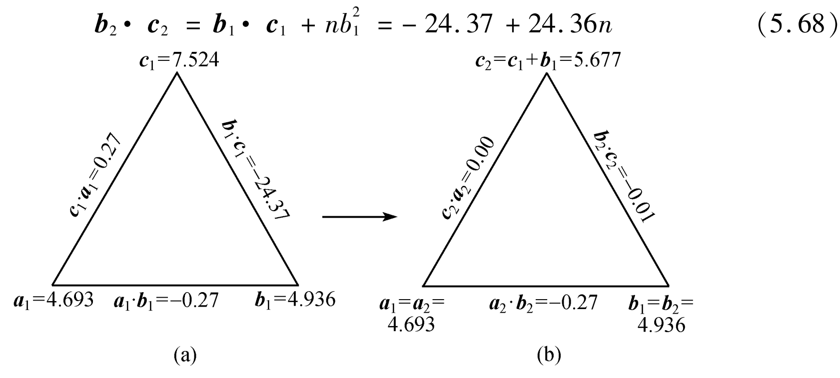


图5.17　$MgWO_4$ 晶胞约化图示

(a) 初始晶胞;(b) 约化晶胞

利用关系式(5.68),可以很快地确定附加几个 $\boldsymbol{b}_1$ 平移到 $\boldsymbol{c}_1$,使 $\boldsymbol{c}_1$ 约化. 在这个例子中 $n=1$,标积 $\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2$ 接近于0,所以,新的轴为

$$\begin{aligned} \boldsymbol{a}_2 &= \boldsymbol{a}_1 \\ \boldsymbol{b}_2 &= \boldsymbol{b}_1 \\ \boldsymbol{c}_2 &= \boldsymbol{c}_1 + \boldsymbol{b}_1 \end{aligned} \tag{5.69}$$

其相应的不对称标积为

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2 &= \boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1 = -0.269\\ \boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{c}_2 &= \boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1) = \boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1^2\\ &= -24.37+24.36 = -0.01\\ \boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{a}_2 &= (\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1)\cdot\boldsymbol{a}_1 = \boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\ &= 0.265-0.269 = -0.004\end{aligned}\right\}\quad(5.70)$$

式(5.69)和式(5.70)的新标积见图5.17(b). 从图5.17(b)可见,进一步约化其标积将增加,所以约化结束.

约化胞的 $\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{b}$ 轴保持不变,由于 $\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1$,点阵常数 c 值可标乘确定

$$\begin{aligned}\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c} &= (\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1)\cdot(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1)\\ c^2 &= c_1^2+2\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{b}_1+b_1^2\\ &= 56.61+2(-24.37)+24.36 = 32.23\\ c &= 5.677\text{Å}\end{aligned}$$

由于 $\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}$ 和 $\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}$ 的标积为0,所以 α 和 β 均为90°,而 γ 角可根据式(5.62)求得

$$\cos\gamma = \frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}}{ab} = \frac{-0.269}{23.165}$$

$$\gamma = 90.67^\circ$$

$MgWO_4$ 的尼格利约化胞的表示式为

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33}\\ s_{23} & s_{31} & s_{12}\end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 22.02 & 24.36 & 32.23\\ -0.01 & -0.004 & -0.269\end{bmatrix}$$

$$\rightarrow\begin{bmatrix} s_{11}\neq s_{22}\neq s_{33}\\ 0 \quad 0 \quad \bar{s}_{12}\end{bmatrix}$$

根据尼格利约化胞表示式对照表5.13,由于

$$s_{11}\neq s_{22}\neq s_{33}$$

不对称标积落入(-)区,可以很容易确定 $MgWO_4$ 属单斜晶系、初基晶胞. 单斜晶系标准单胞的唯一对称轴的取向为 b 轴. 因此约化胞的 c 轴应与 b 轴对调. γ 角转变为 β 角. 指标化结果见表5.10.

例二 $Zn(NH_3)_2Br_2$ 属体心正交点阵,但经指标化后所得到的初始晶胞的点阵常数为

$$\left.\begin{aligned}a &= 8.41\text{Å},\quad \alpha = 14.18^\circ\\ b &= 11.68\text{Å},\quad \beta = 45.73^\circ\\ c &= 18.07\text{Å},\quad \gamma = 43.95^\circ\end{aligned}\right\}\quad(5.71)$$

由此可得

$$\left.\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 &= a_1^2 = 70.73, \quad \cos\alpha_1 = 0.9695 \\
\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 &= b_1^2 = 136.42, \quad \cos\beta_1 = 0.6980 \\
\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 &= c_1^2 = 326.52, \quad \cos\gamma_1 = 0.7200 \\
\boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 &= b_1 c_1 \cos\alpha_1 = 204.63 \\
\boldsymbol{c}_1 \cdot \boldsymbol{a}_1 &= c_1 a_1 \cos\beta_1 = 106.08 \\
\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{b}_1 &= a_1 b_1 \cos\gamma_1 = 70.72
\end{aligned}\right\} \tag{5.72}$$

用式(5.72)的数值绘制标积三角形见图5.18(a)所示,首先约化最大的平移值 $\boldsymbol{c}_1$,保持 $\boldsymbol{a}_1$ 与 $\boldsymbol{b}_1$ 不变,令

$$\boldsymbol{c}_2 = \boldsymbol{c}_1 - n\boldsymbol{b}_1$$

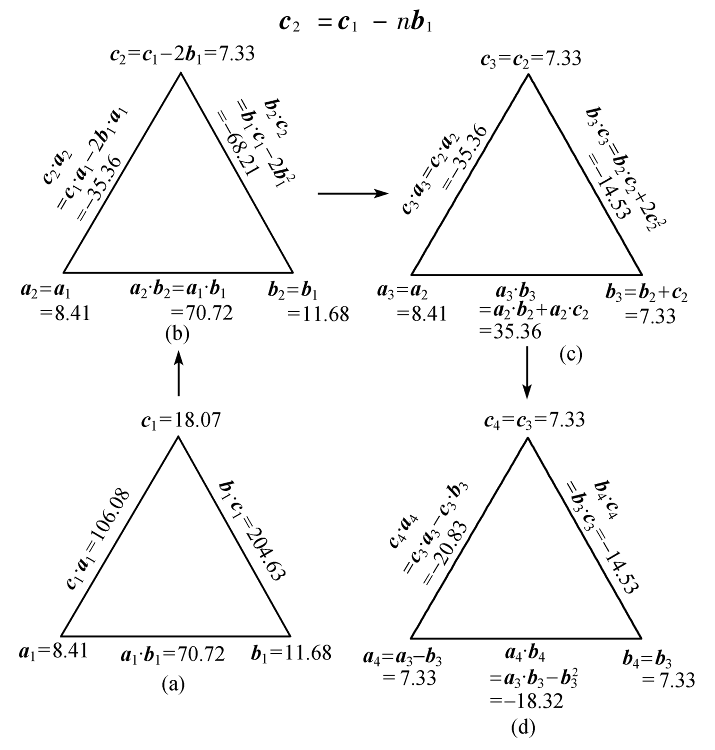


图5.18　$Zn(NH_3)_2Br_2$ 晶胞约化过程图示

利用下列关系式:

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{c}_2 \cdot \boldsymbol{b}_1 &= (\boldsymbol{c}_1 - n\boldsymbol{b}_1) \cdot \boldsymbol{b}_1 = \boldsymbol{b}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 - nb_1^2 \\
&= 204.63 - 136.42n
\end{aligned} \tag{5.73}$$

从式(5.73)可见,从 $\boldsymbol{c}_1$ 中减去 $1\boldsymbol{b}_1$ 和 $2\boldsymbol{b}_2$ 标积 $\boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2$ 是相同的

$$n = 1, \quad \boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2 = 204.63 - 136.42 = 68.21$$

$$n = 2, \quad \boldsymbol{b}_2 \cdot \boldsymbol{c}_2 = 204.63 - 136.42 \times 2 = -68.21$$

计算得到的 $\boldsymbol{c}$ 也是相同的.

$$n=1,\quad c_2^2=c_1^2-2\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+b_1^2$$
$$=326.52-409.26+136.42$$
$$=53.68$$
$$c=7.33\text{Å}$$
$$n=2,\quad c_2^2=c_1^2-4\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+4b_1^2$$
$$=326.52-818.52+545.68$$
$$=53.68$$
$$c=7.33\text{Å}$$

第一步约化后所得结果见图5.18(b),约化后的

$$c<a<b$$

现在最长的平移量 $\boldsymbol{b}_2$,这个平移的约化可通过减去 $\boldsymbol{a}_2\left(\text{因为 }\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2>\frac{1}{2}b_2^2\right)$ 或加上(或减去)$\boldsymbol{c}_2\left(\text{因为 }\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{c}_2>\frac{1}{2}c_2^2\right)$ 实现. 由于平移 $\boldsymbol{c}_2$ 已被约化,加 $\boldsymbol{c}_2$ 到 $\boldsymbol{b}_2$ 上,即 $\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{c}_2$,约化后如图5.18(c)所示. 最后再约化剩下最长的平移 $\boldsymbol{a}_3$,从 $\boldsymbol{a}_3$ 中减去 $\boldsymbol{b}_3$,但是如果将 $\boldsymbol{c}_3$ 加到 $\boldsymbol{a}_3$ 上,将产生多一步的约化. $\boldsymbol{a}_4=\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{b}_3$ 约化结果见图5.18(d). 从图5.18(d)可见,再进一步约化已不可能.

图5.18(d)约化胞可写成尼格利表达式如下:

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33} \\ s_{23} & s_{31} & s_{12} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 53.68 & 53.68 & 53.68 \\ -14.53 & -20.83 & -18.32 \end{bmatrix}$$
$$\rightarrow\begin{bmatrix} s_{11} & s_{11} & s_{11} \\ \bar{s}_{23} & \bar{s}_{31} & (\bar{s}_{11}-\bar{s}_{23}-\bar{s}_{31}) \end{bmatrix}$$

如果 $\boldsymbol{c}_2=\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{b}_1$[即式(5.73)中 $n=1$],则 $\boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{a}_2=35.36$,$\boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{b}_2=68.21$,与 $n=2$ 的结果相比,符号相反,数值相同. 当约化 $\boldsymbol{b}$ 时,如让 $\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_2-\boldsymbol{c}_2$(而不是 $\boldsymbol{b}_3=\boldsymbol{b}_2+\boldsymbol{c}_2$),则 $\boldsymbol{b}_3\cdot\boldsymbol{c}_3=14.53$; $\boldsymbol{a}_3\cdot\boldsymbol{b}_3=35.36$;继而约化 $\boldsymbol{a}$,让 $\boldsymbol{a}_4=\boldsymbol{a}_3-\boldsymbol{b}_3$,则 $\boldsymbol{a}_4\cdot\boldsymbol{b}_4=18.32$; $\boldsymbol{a}_4\cdot\boldsymbol{c}_4=20.83$.

同样可获得约化胞的尼格利表达式

$$\begin{bmatrix} s_{11} & s_{22} & s_{33} \\ s_{23} & s_{31} & s_{12} \end{bmatrix}=\begin{bmatrix} 53.68 & 53.68 & 53.68 \\ 14.53 & 20.83 & 18.32 \end{bmatrix}$$

与图5.18(d)所示的不对称标积只是符号相反,其数值相同.

$Zn(NH_3)_2Br_2$ 的对称标积相等,即 $s_{11}=s_{22}=s_{33}$,不对称标积为(-),3个不对称标积不等于0,也互不相等,但它们相加等于 $\bar{s}_{11}$,即

$$-14.53+(-20.83)+(-18.32)=-53.68=\bar{s}_{11}$$

将约化后所得结果对照表 5. 13,可以确定 $Zn(NH_3)_2Br_2$ 属于正交晶系,体心晶胞. 根据表 5. 13 的坐标轴变换系数为

$$\begin{pmatrix} 1 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \end{pmatrix}$$

所以正交晶系的 $Zn(NH_3)_2Br_2$ 的点阵常数 A,B,C 为

$$\begin{aligned}
\boldsymbol{A} &= \boldsymbol{a}_4 + \boldsymbol{c}_4 \\
A^2 &= a_4^2 + 2\boldsymbol{a}_4 \cdot \boldsymbol{c}_4 + c_4^2 \\
&= 53.68 - 41.66 + 53.68 = 65.70 \\
A &= 8.01\text{Å} \\
\boldsymbol{B} &= \boldsymbol{a}_4 + \boldsymbol{b}_4 \\
B^2 &= a_4^2 + 2\boldsymbol{a}_4 \cdot \boldsymbol{b}_4 + b_4^2 \\
&= 53.68 - 36.64 + 53.68 = 70.72 \\
B &= 8.41\text{Å} \\
\boldsymbol{C} &= \boldsymbol{b}_4 + \boldsymbol{c}_4 \\
C^2 &= b_4^2 + 2\boldsymbol{b}_4 \cdot \boldsymbol{c}_4 + c_4^2 \\
&= 53.68 - 29.06 + 53.68 = 78.30 \\
C &= 8.85\text{Å}
\end{aligned}$$

由于晶体属于正交晶系,轴间夹角全为 90°.

§5. 8　齐次轴与德莱尼(Delaunay)约化

5. 8. 1　齐次轴

如图 5. 19 所示,对于三维晶胞,体对角线等于三个棱边的矢量和,$\bar{\boldsymbol{d}}$ 表示相反的方向

$$\left.\begin{aligned}
\bar{\boldsymbol{d}} &= \boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} + \boldsymbol{c} \\
\boldsymbol{a} + \boldsymbol{b} + \boldsymbol{c} + \boldsymbol{d} &= 0
\end{aligned}\right\} \tag{5.74}$$

由于四个矢量之和为 0,它们组成三维齐次轴参数组. 有四种方法挑选三个齐次轴矢量:$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{c}$;$\boldsymbol{a},\boldsymbol{b},\boldsymbol{d}$;$\boldsymbol{a},\boldsymbol{c},\boldsymbol{d}$ 和 $\boldsymbol{b},\boldsymbol{c},\boldsymbol{d}$. 由这些的结合所确定的四种晶胞可以看成是其三维同族晶胞组,齐次轴间的夹角为 $\alpha = \widehat{\boldsymbol{bc}}$,$\beta = \widehat{\boldsymbol{ac}}$,$\gamma = \widehat{\boldsymbol{ab}}$,$\lambda = \widehat{\boldsymbol{ad}}$, $\mu = \widehat{\boldsymbol{bd}}$ 和 $\nu = \widehat{\boldsymbol{cd}}$.

四个矢量的标积为

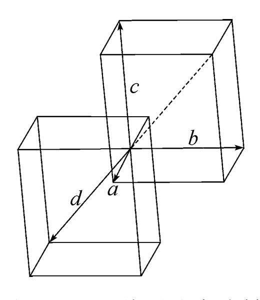


图5.19　三维晶胞齐次轴

$$\left.\begin{aligned} \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b} &= ab\cos\gamma \\ \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c} &= ac\cos\beta \\ \boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d} &= ad\cos\lambda \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c} &= bc\cos\alpha \\ \boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d} &= bd\cos\mu \\ \boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{d} &= cd\cos\nu \end{aligned}\right\} \tag{5.75}$$

三维齐次轴的计算优点在于:其中每一个轴矢量长度的平方等于该轴矢量与其他三个轴矢量标积和的负值. 根据关系式(5.74),由于

$$\boldsymbol{a} = -(\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}+\boldsymbol{d}) \tag{5.76}$$

$$\boldsymbol{b} = -(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}+\boldsymbol{d}) \tag{5.77}$$

$$\boldsymbol{c} = -(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{d}) \tag{5.78}$$

$$\boldsymbol{d} = -(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}) \tag{5.79}$$

将 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$,$\boldsymbol{c}$,$\boldsymbol{d}$ 分别标乘式(5.76),(5.77),(5.78)和(5.79)的两边,得

$$\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a} = a^2 = -(\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d}) \tag{5.80}$$

$$\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b} = b^2 = -(\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}+\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{d}) \tag{5.81}$$

$$\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c} = c^2 = -(\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{d}) \tag{5.82}$$

$$\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{d} = d^2 = -(\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{a}+\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{b}+\boldsymbol{d}\cdot\boldsymbol{c}) \tag{5.83}$$

5.8.2　晶胞的齐次轴表示法

通常用一个晶胞来表示一个具体的点阵,假如晶胞的棱边为 a,b,c,其轴间夹角为 α,β,γ,则该晶胞可用 a,b,c,α,β,γ 六个参数来表示. 但它也可用轴矢量的标积来表示. 为书写方便,把轴 $\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$ 和 $\boldsymbol{c}$ 分别记以1,2和3. 全部标积组合可用矩阵形式表示

	a	**b**	**c**
a	s_{11}	s_{12}	s_{13}
b	s_{21}	s_{22}	s_{23}
c	s_{31}	s_{32}	s_{33}

(5.84)

由于 $\boldsymbol{s}_{12}=\boldsymbol{s}_{21}$,$\boldsymbol{s}_{13}=\boldsymbol{s}_{31}$,$\boldsymbol{s}_{23}=\boldsymbol{s}_{32}$,因此在矩阵中只有六个不同的数值. 通常为描述晶胞也可以用六个标积即 $\boldsymbol{s}_{11}$,$\boldsymbol{s}_{22}$,$\boldsymbol{s}_{33}$,$\boldsymbol{s}_{23}$,$\boldsymbol{s}_{31}$ 和 $\boldsymbol{s}_{12}$ 来表示. 晶胞的点阵常数与标积的关系分别为

$$
\left.\begin{aligned}
a &= \sqrt{a^2} = \sqrt{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}} = \sqrt{s_{11}} \\
b &= \sqrt{b^2} = \sqrt{\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{b}} = \sqrt{s_{22}} \\
c &= \sqrt{c^2} = \sqrt{\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{c}} = \sqrt{s_{33}} \\
\cos\alpha &= \frac{bc\cos\alpha}{bc} = \frac{\boldsymbol{b}\cdot\boldsymbol{c}}{bc} = \frac{s_{23}}{\sqrt{s_{22}s_{33}}} \\
\cos\beta &= \frac{ca\cos\beta}{ca} = \frac{\boldsymbol{c}\cdot\boldsymbol{a}}{ca} = \frac{s_{31}}{\sqrt{s_{33}s_{11}}} \\
\cos\gamma &= \frac{ab\cos\gamma}{ab} = \frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}}{ab} = \frac{s_{12}}{\sqrt{s_{11}s_{22}}}
\end{aligned}\right\} \tag{5.85}
$$

当应用齐次轴来表示晶胞时,由于有四个齐次轴参数和六个轴间角共10个参数,表示晶胞只需六个参数,因此也有多种表示法. 四个齐次轴矢量,其标积将会有16个

	$\boldsymbol{a}$	$\boldsymbol{b}$	$\boldsymbol{c}$	$\boldsymbol{d}$
$\boldsymbol{a}$	s_{11}	s_{12}	s_{13}	s_{14}
$\boldsymbol{b}$	s_{21}	s_{22}	s_{23}	s_{24}
$\boldsymbol{c}$	s_{31}	s_{32}	s_{33}	s_{34}
$\boldsymbol{d}$	s_{41}	s_{42}	s_{43}	s_{44}

(5.86)

由于 $\boldsymbol{s}_{12}=\boldsymbol{s}_{21}$, $\boldsymbol{s}_{13}=\boldsymbol{s}_{31}$, …,实际上只有10个不同的标积. 这10种标积也不都是独立的,其中式(5.86)中的每一行或列的和都分别为0,例如第一行:由于

$$s_{11}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a},\quad s_{12}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b},\quad s_{13}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c},\quad s_{14}=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d}$$

它们的和为

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{s}_{11}+\boldsymbol{s}_{12}+\boldsymbol{s}_{13}+\boldsymbol{s}_{14}
&=\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{a}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{d} \\
&=\boldsymbol{a}\cdot(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}+\boldsymbol{d}) \\
&=\boldsymbol{a}\cdot 0=0
\end{aligned} \tag{5.87}
$$

因此, 式(5.86)16个标积中只有六个是独立的,即 s_{12}, s_{13}, s_{14}, s_{23}, s_{24}, s_{34}. 假如用齐次轴来表示晶胞时,则可用六个标积 s_{ij} 来表示.

西林(Selling)[1]首先建议这六个标积按下列直角矩阵形式书写:

$$
\begin{bmatrix} s_{23} & s_{13} & s_{12} \\ s_{14} & s_{24} & s_{34} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} bc\cos\alpha & ac\cos\beta & ab\cos\gamma \\ ad\cos\lambda & bd\cos\mu & cd\cos\nu \end{bmatrix}
$$

德莱尼[1]广泛应用齐次轴参数来表示晶胞,由于西林所采用的将独立坐标分为两组,每组三个,直角矩阵的形式,用这种方法来说明这些标积的特性是不方便的. 因此,德莱尼建议用图5.20所示的四面体的六个边来表示标积. 在四面体的

顶点,括号中的数字不表示晶胞的部分,它只是强调,从这个顶点引出的三个标积都包含有这个括号中的数字. 虽然德莱尼四边形具有四面体在基面上投影的形式,但它只能理解为四角矩阵.

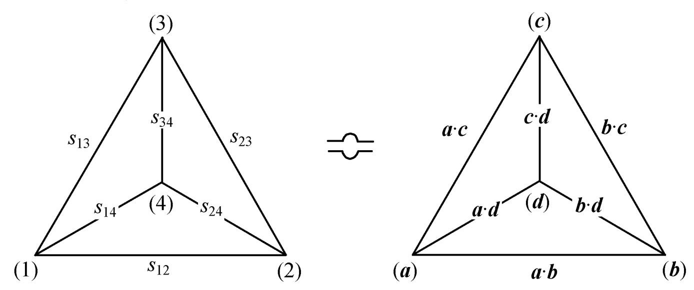


图 5.20　德莱尼约化四面体表示法

5.8.3　德莱尼约化法

约化胞的要求是全部轴间角均大于或等于 90°,即其标积不能为正值,只能是负值或等于 0. 对于三维情况,德莱尼约化法比较复杂. 让初始晶胞的 α,β 角为钝角,而 γ 角为锐角[见图 5.21(a)]. 从锐角转变为钝角可以用改变其中一个矢量方向的方法来实现,例如为使 γ 变为钝角,改变 $\boldsymbol{a}$ 轴的方向[见图 5.21(b)]. 但这不仅仅改变了与 $\boldsymbol{a}$ 轴有关的 γ 角,同时也使 β 角从钝角改变为锐角. 为了克服这个困难,除了 $\boldsymbol{a}$ 改变方向外,德莱尼采取新的 $\boldsymbol{c}$ 轴,为初始晶胞的 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}$ 轴[见图 5.21(c)],其结果使 β 转变为钝角,保证了晶胞对角线的减短,这就是德莱尼约化法的中心思想.

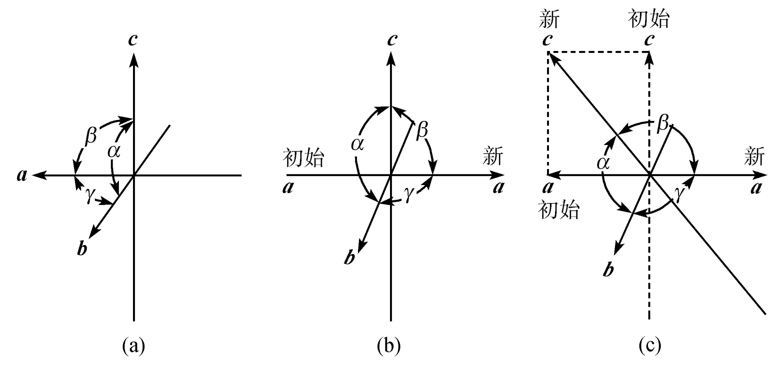


图 5.21　三维晶胞坐标轴变换方向

德莱尼约化法可用解析法加以说明,将 γ 从锐角转变为钝角,$\boldsymbol{a}$ 必须改为 $-\boldsymbol{a}$,$\boldsymbol{b}$保持不变,根据齐次轴关系式(5.74),可得下列关系式:

$$\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+\boldsymbol{c}+\boldsymbol{d}+\boldsymbol{a}-\boldsymbol{a}=0$$

$$-\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}+(\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a})+(\boldsymbol{d}+\boldsymbol{a})=0 \tag{5.88}$$

因此,约化后 $\boldsymbol{c}$ 轴转变为 $\boldsymbol{c}+\boldsymbol{a}$,而 $\boldsymbol{d}$ 轴转变为 $\boldsymbol{d}+\boldsymbol{a}$

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{a}_2&=-\boldsymbol{a}_1\\\boldsymbol{b}_2&=\boldsymbol{b}_1\\\boldsymbol{c}_2&=\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1\\\boldsymbol{d}_2&=\boldsymbol{d}_1+\boldsymbol{a}_1=-(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{c}_1)\end{aligned}\right\} \tag{5.89}$$

其相应的标积变换如下:

$$\left.\begin{aligned}\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{b}_2&=-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1\\\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{c}_2&=-\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1)=-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\&=-\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+(\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{d}_1)\cdot\boldsymbol{a}_1\\&=-\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{d}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\&=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{d}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\\boldsymbol{a}_2\cdot\boldsymbol{d}_2&=-\boldsymbol{a}_1\cdot(-\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{c}_1)=\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1\\\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{c}_2&=\boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1)=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\\boldsymbol{b}_2\cdot\boldsymbol{d}_2&=\boldsymbol{b}_1\cdot(\boldsymbol{d}_1+\boldsymbol{a}_1)=\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{d}_1+\boldsymbol{b}_1\cdot\boldsymbol{a}_1\\\boldsymbol{c}_2\cdot\boldsymbol{d}_2&=(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1)\cdot(-\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{c}_1)\\&=-\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1\\&=-\boldsymbol{c}_1\cdot\boldsymbol{b}_1+(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{b}_1+\boldsymbol{d}_1)\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1\\&=\boldsymbol{d}_1\cdot\boldsymbol{c}_1-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1\end{aligned}\right\} \tag{5.90}$$

将式(5. 90)改写为西林参数形式,其约化过程为

$$\left.\begin{aligned}s_{12}&\to-s_{12}\\s_{13}&\to s_{14}+s_{12}\\s_{14}&\to s_{13}+s_{12}\\s_{23}&\to s_{23}+s_{12}\\s_{24}&\to s_{24}+s_{12}\\s_{34}&\to s_{34}-s_{12}\end{aligned}\right\} \tag{5.91}$$

其约化法见图5. 22. 德莱尼的六个标积的变换的约化法,由于比较简单,得到广泛的应用. 其约化方法包括以下几点:

变换 s_{12} 正值为负值;

将 s_{12} 正参数从对面的 s_{34} 的参数中减去,得 $s_{34}-s_{12}$;

将 s_{12} 正参数加在其他的四个参数上,分别得 $s_{14}+s_{12}$, $s_{13}+s_{12}$, $s_{23}+s_{12}$ 和 $s_{24}+s_{12}$;

将含有变换轴方向矢量(在这个例子中是 $\boldsymbol{a}$ 轴)的两个标积的位置进行对换,

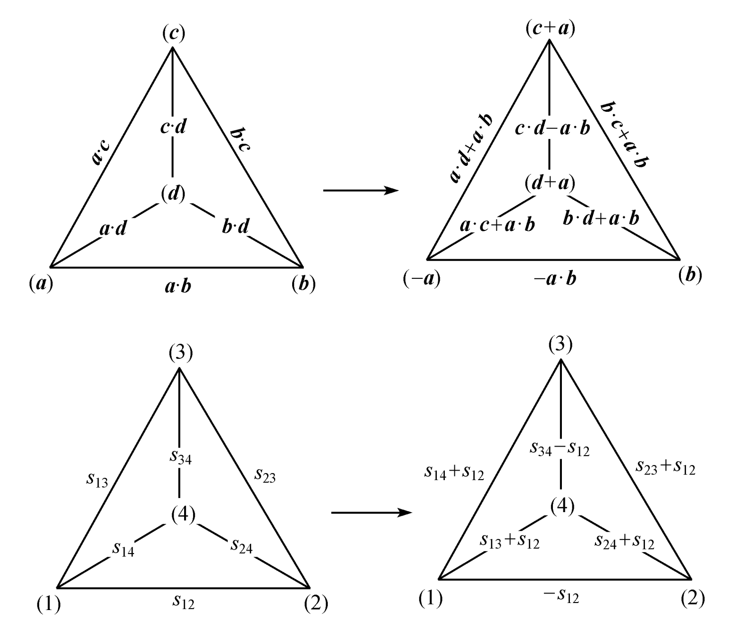


图 5.22　德莱尼四面体约化标积变换图示

即 $s_{14}+s_{12}$ 和 $s_{13}+s_{12}$ 的位置对换；

重新标定六个标积的记号，如图 5.22 右边所示.

经变换后新齐次轴矢量的平方和为

$$
\begin{aligned}
\boldsymbol{a}_2^2+\boldsymbol{b}_2^2+\boldsymbol{c}_2^2+\boldsymbol{d}_2^2 &= (-\boldsymbol{a}_1)^2+\boldsymbol{b}_1^2+(\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1)^2+(\boldsymbol{d}_1+\boldsymbol{a}_1)^2 \\
&= \boldsymbol{a}_1^2+\boldsymbol{b}_1^2+\boldsymbol{c}_1^2+2\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{a}_1^2+\boldsymbol{d}_1^2+2\boldsymbol{d}_1\cdot\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{a}_1^2 \\
&= \boldsymbol{a}_1^2+\boldsymbol{b}_1^2+\boldsymbol{c}_1^2+\boldsymbol{d}_1^2+2\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{c}_1+\boldsymbol{d}_1) \\
&= \boldsymbol{a}_1^2+\boldsymbol{b}_1^2+\boldsymbol{c}_1^2+\boldsymbol{d}_1^2-2\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{b}_1
\end{aligned}
\tag{5.92}
$$

从式(5.92)可见，从 s_{12} 正标积转变为负值时，将导致($\boldsymbol{a}^2+\boldsymbol{b}^2+\boldsymbol{c}^2+\boldsymbol{d}^2$)值减小 $2\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{b}$，假如在一组新的标积中仍含有一个正值，则必须重复上面的约化操作，直至所有标积为负值或 0 为止.

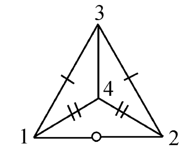
5.8.4　24 种德莱尼约化四面体

德莱尼约化四面体总共有 24 种，见图 5.23 所示. 每一种布拉维点阵相当一种或几种德莱尼约化四面体. 将指标化所得结果，经德莱尼法约化后得到的约化四面体标积与图 5.23 中的 24 种约化四面体进行比较，以确定其所属晶系. 而后按表 5.14 所列的相应关系式，变换为标准晶胞的点阵常数 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$. 进行约化四面体与图 5.23 比较时，必须注意以下两点：

晶系	点阵类型			
	P	*C*	*I*	*F*
立方				
四方				
六角（三角）	*H*　*R*　*R*			
正交				
单斜				
三斜				

图 5.23　24 种德莱尼约化四面体图示

德莱尼四面体符号说明：○—标积量为零，相同短划线数的标积量相等．单斜 *C* 心图例：



$s_{12}=0$，

$s_{13}=s_{23}$，

$s_{14}=s_{24}$．

第一,要考虑四面体图上 0 标积的存在. 当存在 0 标积的时候,将发生标积为 0 的两个矢量方向挑选的不确定性. 这是由于一个轴矢量向相反方向变换时,其轴间夹角从 90°转变为 270°,其余弦值均为 0,不发生变化. 因此,在四面体图上,有一标积为 0 时,将会有两种晶胞. 同理,如果在四面体图上有两个标积为 0,则将会有三种晶胞.

第二,必须注意图 5.23 所示的 24 种四面体图的对称性是最少的对称性. 有时可能会有偶然的原因附加了等值标积,在这种情况下,所附加的对称性并不是四面体约化胞的特殊要求,这些附加等值标积并不意味着出现了约化胞的新类型.

5.8.5 德莱尼约化法应用实例

本节仍然取经伊藤法指标化后 $MgWO_4$ 的点阵常数为例. $MgWO_4$ 点阵常数按 $a<b<c$ 顺序排列如下:

$$a = 4.693\text{Å},\quad \alpha = 131.00°$$
$$b = 4.935\text{Å},\quad \beta = 89.57°$$
$$c = 7.524\text{Å},\quad \gamma = 90.67°$$

其标积值为

$$s_{11} = a^2 = 22.02$$
$$s_{22} = b^2 = 24.36$$
$$s_{33} = c^2 = 56.61$$
$$s_{12} = ab\cos\gamma = -0.269$$
$$s_{23} = bc\cos\alpha = -24.37$$
$$s_{31} = ca\cos\beta = 0.265$$
$$s_{14} = -(s_{11} + s_{12} + s_{13}) = -(22.02 - 0.269 + 0.265) = -22.024$$
$$s_{24} = -(s_{21} + s_{22} + s_{23}) = -(-0.269 + 24.36 - 24.37) = 0.279$$
$$s_{34} = -(s_{31} + s_{32} + s_{33}) = -(0.265 - 24.37 + 56.61) = -32.505$$

利用上列的 6 个不对称标积值,给出德莱尼四面体图,见图 5.24(a). 德莱尼四面体约化法的第一步是将标积中的正值 s_{13} 转换为负值,然后从 s_{24} 中减去 s_{13},其余的标积都相应加上 s_{13},最后将 s_{12} 与 s_{14} 的标积对换位置,即得到经第一次约化后所得的德莱尼四面体,见图 5.24(b),这时标积中已无正值,约化终了. 将图 5.24(b)的四面体与图 5.23 相比较,并不能找到与其相应的德莱尼四面体. 但是,实际

表 5.14　德莱尼约化四面体变换参数关系式

<table>
<tr><th rowspan="2">晶系</th><th colspan="4">点阵类型</th></tr>
<tr><th colspan="2">P</th><th colspan="2">C</th></tr>
<tr><td>立方</td><td colspan="2">$a=b=c=\sqrt{-s_{14}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>四方</td><td colspan="2">$a=b=\sqrt{-s_{14}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td rowspan="2">六角
（三角）</td><td rowspan="2">$a=b=\sqrt{-2s_{14}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=120°$</td><td>$a=\sqrt{-s_{14}-2s_{12}}$
$\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{s_{12}}{-s_{14}-2s_{12}}\right)$</td><td rowspan="2" colspan="2"></td></tr>
<tr><td>$a=\sqrt{-s_{14}-s_{31}}$
$\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{-s_{14}}{-s_{14}-s_{31}}\right)$</td></tr>
<tr><td>正交</td><td colspan="2">$a=\sqrt{-s_{14}}$
$b=\sqrt{-s_{24}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td colspan="2">$a=\sqrt{-2s_{14}-4s_{12}}$
$b=\sqrt{-2s_{14}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td></tr>
<tr><td rowspan="2">单斜</td><td colspan="2" rowspan="2">$a=\sqrt{-s_{14}-s_{12}}$
$b=\sqrt{-s_{12}-s_{24}}$
$c=\sqrt{-s_{34}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{s_{12}}{ab}\right)$</td><td>$a=\sqrt{2s_{31}-2s_{14}}$
$b=\sqrt{-2s_{31}-s_{34}}$
$c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{31}}{ab}\right)$</td><td>$a=\sqrt{-4s_{34}-4s_{23}-2s_{14}}$
$b=\sqrt{-2s_{24}-s_{23}}$
$c=\sqrt{-2s_{14}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{23}}{ab}\right)$</td></tr>
<tr><td>$a=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}}$
$b=\sqrt{-2s_{31}-s_{34}}$
$c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}-4s_{12}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{31}}{ab}\right)$</td><td>$a=\sqrt{-4s_{23}-2s_{31}}$
$b=\sqrt{-s_{23}-s_{14}}$
$c=\sqrt{-2s_{31}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{23}}{ab}\right)$</td></tr>
<tr><td>三斜</td><td>$a=\sqrt{-s_{14}-s_{13}}$
$b=\sqrt{-s_{24}-s_{23}}$
$c=\sqrt{-s_{23}-s_{31}}$
$\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{s_{23}}{bc}\right)$
$\beta=\cos^{-1}\left(\frac{s_{31}}{ca}\right)$
$\gamma=90°$</td><td>$a=\sqrt{-s_{12}-s_{14}-s_{31}}$
$b=\sqrt{-s_{12}-s_{24}-s_{23}}$
$c=\sqrt{-s_{23}-s_{34}-s_{31}}$
$\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{s_{23}}{bc}\right)$
$\beta=\cos^{-1}\left(\frac{s_{31}}{ca}\right)$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{s_{12}}{ab}\right)$</td><td colspan="2"></td></tr>
</table>

续表

<table>
<tr><td rowspan="2">晶系</td><td colspan="5">点阵类型</td></tr>
<tr><td colspan="3">P</td><td colspan="2">C</td></tr>
<tr><td>三斜</td><td>$a=\sqrt{-s_{14}-s_{31}}$
$b=\sqrt{-s_{24}-s_{23}}$
$c=\sqrt{-s_{23}-s_{34}-s_{31}}$
$\alpha=\cos^{-1}\left(\frac{s_{23}}{bc}\right)$
$\beta=\cos^{-1}\left(\frac{s_{31}}{ca}\right)$
$\gamma=90°$</td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td></td><td colspan="4">I</td><td>F</td></tr>
<tr><td>立方</td><td colspan="4">$a=b=c=2\sqrt{-s_{14}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td>$a=b=c=2\sqrt{-s_{14}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td></tr>
<tr><td rowspan="2">四方</td><td colspan="2">$a=b=\sqrt{-2s_{12}-2s_{14}}$
$c=2\sqrt{-s_{14}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td colspan="2" rowspan="2"></td><td rowspan="2"></td></tr>
<tr><td colspan="2">$a=b=\sqrt{-2s_{14}}$
$c=2\sqrt{-s_{14}-s_{34}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td></tr>
<tr><td>六角
(三角)</td><td colspan="2"></td><td colspan="2"></td><td></td></tr>
<tr><td rowspan="2">正交</td><td colspan="2">$a=\sqrt{-2s_{12}-2s_{14}}$
$b=\sqrt{-2s_{14}-2s_{31}}$
$c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{12}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td colspan="2" rowspan="2">$a=\sqrt{-2s_{24}}$
$b=\sqrt{-2s_{14}}$
$c=\sqrt{-2s_{14}-2s_{24}-4s_{34}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td><td rowspan="2">$a=\sqrt{-4s_{14}-4s_{12}}$
$b=\sqrt{-4s_{14}-4s_{34}}$
$c=\sqrt{-4s_{14}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td></tr>
<tr><td colspan="2">$a=\sqrt{-2s_{31}}$
$b=\sqrt{-2s_{14}}$
$c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}}$
$\alpha=\beta=\gamma=90°$</td></tr>
<tr><td>单斜</td><td colspan="2">$a=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}-4s_{34}}$
$b=\sqrt{-2s_{31}-s_{12}-s_{34}}$
$c=\sqrt{-2s_{31}-2s_{14}}$
$\alpha=\beta=90°$
$\gamma=\cos^{-1}\left(\frac{2s_{31}+2s_{34}}{ab}\right)$</td><td colspan="2"></td><td></td></tr>
<tr><td>三斜</td><td colspan="4"></td><td></td></tr>
</table>

上，图 5.24(b)是具有两个相邻为 0 的标积的约化四面体，它与德莱尼初基单斜晶胞的四面体具有相同的对称性．考虑到德莱尼四面体是在某一面上投影的三维矩阵，任取四面体的一个顶点，投影在基面三角形上都是等价的，图 5.24(b)是点(4)投影到三角形(1)，(2)，(3)上，如果让顶点(3)投影到三角形(1)，(2)，(4)上，则转变为图 5.24(c)所示的德莱尼四面体．图 5.24(c)的对称性则与德莱尼四面体(图 5.23)的初基单斜晶系相同．对于单斜晶系，通常采用轴间角 α 和 γ 为 90°，(4)为 $\boldsymbol{b}$ 轴，短矢量为 $\boldsymbol{a}$ 轴，长矢量为 $\boldsymbol{c}$ 轴．

约化后晶胞点阵常数可按式(5.85)和式(5.87)或表 5.14 的关系式求得，应注意表 5.14 的标积下标是按德莱尼标准四面体，即顶点(4)投影到三角形(1)(2)(3)上标记的．根据表 5.14 可求得

$$a = \sqrt{-s_{14} - s_{12}} = \sqrt{0.27 + 21.75} = 4.693\text{Å}$$

$$b = \sqrt{-s_{34}} = \sqrt{32.24} = 5.678\text{Å}$$

$$c = \sqrt{-s_{12} - s_{24}} = \sqrt{21.75 + 24.10} = 6.771\text{Å}$$

$$\beta = \cos^{-1}\left(\frac{s_{12}}{ac}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{-21.75}{4.693 \times 6.771}\right)$$

$$= \cos^{-1}(-0.6845)$$

$$\beta = 133.19°$$

同样，让 $\boldsymbol{d}$ 轴取代 $\boldsymbol{c}$ 轴作为晶胞的一个基矢，利用式(5.85)和式(5.87)可获得同样的结果．

在(5.8.4)节已讨论到，德莱尼约化法的缺点之一是当约化四面体中存在标积为 0 时，其晶胞将出现非单一性．对于 $MgWO_4$ 的例子，出现两个为 0 的标积，因此存在三种单斜晶胞的可能性．让 $\boldsymbol{b}$ 轴垂直于纸面，$\boldsymbol{a}$ 与 $\boldsymbol{c}$ 轴矢量则根据用德莱尼方法约化所得的 $\boldsymbol{a}$ 轴和 $\boldsymbol{c}$ 轴的长度，以及它们轴间角 β 值来标绘，见图 5.25．图 5.25(b)为经德莱尼法约化后的晶胞，图 5.25(a)为 $\boldsymbol{a}$ 取相反方向，新的 $\boldsymbol{c}$ 轴则为 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}$．图 5.25(c)中取 $\boldsymbol{c}$ 轴相反方向，新 $\boldsymbol{a}$ 轴则为 $\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c}$．由于 $a<c$，$(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})<\boldsymbol{c}$，因此，$MgWO_4$ 真正的约化胞应为图 5.25(a)．即

$$\boldsymbol{a} = -\boldsymbol{a}_1$$

$$\boldsymbol{b} = \boldsymbol{b}_1 \quad \text{保持不变}$$

$$\boldsymbol{c} = \boldsymbol{a}_1 + \boldsymbol{c}_1$$

由此得 $MgWO_4$ 单斜晶系的晶胞常数如下：

$$a = 4.693\text{Å}$$

$$b = 5.678\text{Å}$$

$$\boldsymbol{c} \cdot \boldsymbol{c} = a_1^2 + 2\boldsymbol{a}_1 \cdot \boldsymbol{c}_1 + c_1^2 = 22.024 - 43.496 + 45.846 = 24.374$$

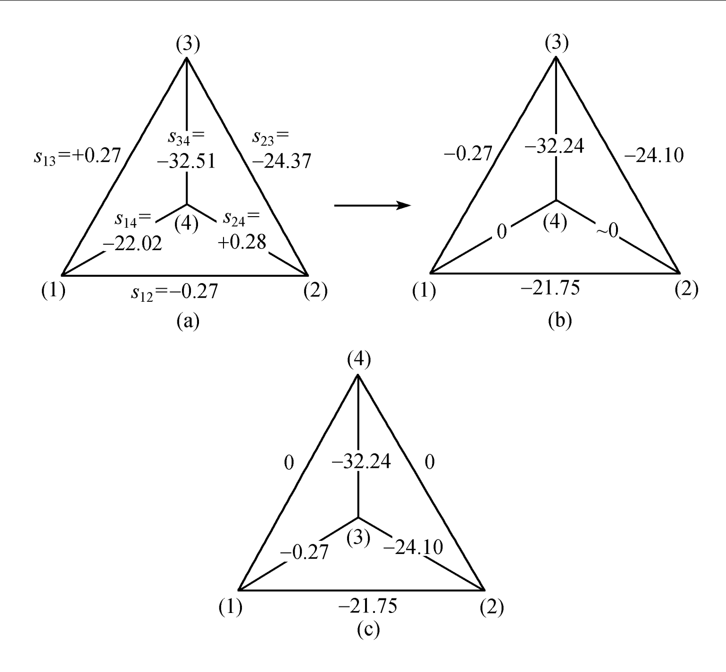


图 5.24　$MgWO_4$ 德莱尼约化法图示

$$c = 4.937\text{Å}$$

$$\beta = \cos^{-1}\left(\frac{\boldsymbol{a}\cdot\boldsymbol{c}}{ac}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{-\boldsymbol{a}_1\cdot(\boldsymbol{a}_1+\boldsymbol{c}_1)}{ac}\right)$$

$$= \cos^{-1}\left(\frac{-a_1^2-\boldsymbol{a}_1\cdot\boldsymbol{c}_1}{ac}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{-0.276}{23.169}\right)$$

$$= \cos^{-1}(-0.0119)$$

$$\beta = 90.68°$$

从上面的例子可以看出,用德莱尼约化四面体所得的初始晶胞不一定是约化胞,因此§5.7中所叙述的约化方法应优先选用.

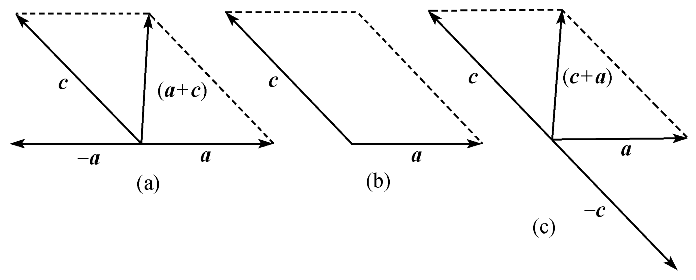


图 5.25　单斜晶系德莱尼约化晶胞三种情况

§5.9　指标化结果正确性的判据

粉末衍射线指标化是一种数学上拼凑的结果，由于实验结果不同程度偏离真实，因此指标化结果是否正确，不能简单地从计算值与观察值的符合程度来判断。因为只要采用晶胞体积足够大和低对称晶系，所有的衍射线的观察值均可被指标化。再者，可能出现多解，这种情况在用计算机程序进行指标化时更容易出现，这就需要从中选择正确的解。因此，发展了各种对指标化结果是否正确的判据。

5.9.1　德沃尔夫(de Wolff)的品质因数判据

德沃尔夫[46]提出用品质因素 M 作为粉末衍射花样标定指数结果可靠性的判据。

$$M_{20} = Q_{20}/2\bar{\varepsilon}N_{20} \tag{5.93}$$

式中 M_{20} 是根据 20 个 Q 值计算得到的品质因素，Q_{20} 是第 20 个标定实测反射线的 Q 值，N_{20} 是计算到 Q_{20} 时的不同 Q 值的数目，$\bar{\varepsilon}$ 是这 20 条线的 Q 值的平均偏差。根据指标化结果的分析可知，如果在被标定 20 条衍射线内至多只有两条线未被指标化的情况下，当 $M_{20}=10\sim60$ 时，面指数标定结果可认为基本正确，若 M_{20} 低于 6，则标定结果值得怀疑，当 $M_{20}<3$ 时，所得结果就没有意义。

德沃尔夫品质因数 M 判据主要缺点是未被指标化的线，不进入优值计算。德沃尔夫把前 20 条未被指标化的衍射线认为是杂质导致的结果，这个假设不尽合理。在一般情况下，如果前 20 条衍射线能够全部被指标化，则这一指标化结果的判据错误的可能性很小。

5.9.2　史密斯(Smith)的 F_N 或 F_{20} 判据

这一判据是由史密斯(Smith)[47]提出的，它综合了衍射数据的精确性和完备性。F_N 定义为

$$F_N = \frac{1}{\langle \Delta 2\theta \rangle}\frac{N_{obs}}{N_{calc}} \text{ 或 } F_{20} = \frac{1}{\langle \Delta 2\theta \rangle}\frac{20}{N_{20}} \tag{5.94}$$

式中 $\langle \Delta 2\theta \rangle$ 为 2θ 值的平均偏差，N_{obs} 为被观察到的衍射线数目，N_{calc} 是计算到第 N 条观察衍射线位置所可能出现的衍射线数目，N_{20} 是计算到第 20 条观察衍射线位置所得的衍射线数目。在指标化过程中，当晶胞参数被不恰当地放大后，尽管绝对平均偏差 $|\Delta 2\theta|$ 变小，但衍射线的完备性将会很差，$N_{obs}/N_{calc}\ll 1$，F_N 值下降。

F_N 值愈大，其结果愈可靠。表 5.15 为部分实验结果 F_{20} 与 M_{20} 的比较。从表

5.15 可见,一般情况下,两者的结果是一致的.

表 5.15 F_{20} 值 M_{20} 值的比较

化合物	晶系	$V/\text{Å}^3$	$\|\Delta 2\theta\|/(°)$	$\bar{\varepsilon}/10^{-3}$	N_{20}	M_{20}	F_{20}
β-$Mg(CH_3COO)_2$	三斜	946	0.009	4.1	34	24	65
$K_2Zn_2V_{10}O_{18}$	三斜	892	0.017	7.4	34	14	35
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	三斜	478	0.012	6.3	36	26	46
$CuSeO_4 \cdot 5H_2O$	三斜	383	0.015	8.7	27	24	49
$NaI \cdot 2H_2O$	三斜	249	0.007	4.6	23	57	124
$Pb(COO)_2$	三斜	185	0.014	9.5	24	34	59
$Mg_2B_2O_5$	三斜	172	0.010	7.1	36	41	55
$Cd(OH)NO_3$	正交	844	0.007	4.4	25	65	114
$NaHgCl_4$	正交	708	0.008	4.5	22	56	114
$KCaCl_3$	正交	572	0.008	5.6	24	64	104
Bi_2S_3	正交	502	0.013	9.4	30	35	51
$NaMnF_3$	正交	255	0.016	14.0	26	42	48
$NH_4Al(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$	立方	1927	0.015	9.7	20	43	67
HBO_2	立方	701	0.007	7.0	20	135	143
ZnTe	立方	228	0.008	9.7	21	391	119
Cr_3Rh	立方	102	0.011	12.4	22	285	83
$CsCaF_3$	立方	93	0.015	17.4	20	154	67
$KNiF_3$	立方	65	0.014	16.9	20	202	71
$LiBaF_3$	立方	64	0.011	13.3	20	259	91

5.9.3 面间距差值最小判据

扎鲍洛内(Заболотный)在他的程序中采用了 *SI* 和 *VSI* 值作为判据,取最小的 *SI* 和 *VSI* 为正确解[48].

$$SI = \sum_{1}^{N} \min \left| d_{obs} - d_{calc} \right|_i \qquad (5.95)$$

d_{obs} 和 d_{calc} 分别为面间距 d 的实验值和计算值.

$$VSI = V \cdot SI \qquad (5.96)$$

其中 V 是计算的晶胞体积.

扎鲍洛内对 NBS 的 60 套数据进行指标化,得出真实解符合 *VSI* 最小的占 90%.

5.9.4 密度判据

对于不存在缺陷的晶体,每单胞的化合式单位 Z 必须是整数,因此根据实际测量的晶体密度,可以验证单胞体积,也就是点阵常数是否合理,指标化结果是否正确.

$$Z = \frac{N_0 \rho V}{M} = \frac{\rho V}{1.66M} \tag{5.97}$$

式中　N_0 为阿伏伽德罗常数,$N_0 = 6.022 \times 10^{23}/\mathrm{mol.}$,$V$ 单胞体积,以 $\mathrm{\mathring{A}}^3$ 表示. M 为化合物分子量, ρ 为化合物密度($\mathrm{g/cm^3}$). Z 对整数的许可偏差取决于点阵常数和密度测量的准确度,以及化合式的正确性和晶胞中存在缺陷的数量. 在一般情况下,X 射线密度与实验测定的密度之差应小于5%.

5.9.5　衍射线数目与单胞体积判据

在 θ_m 衍射角范围内,粉末衍射相可出现的衍射线数目为 N_{calc},而实际出现的衍射线数目为 N_{obs},两者与单胞体积 V 的关系

$$N_{\mathrm{calc}} = \frac{4\pi V}{3d_m^3} \tag{5.98}$$

$$N_{\mathrm{obs}} = \frac{1}{K}\frac{4\pi V}{3d_m^3} \tag{5.99}$$

其中

$$K = N_{\mathrm{calc}}/N_{\mathrm{obs}} \tag{5.100}$$

式中 K 为与多重性因数、系统消光和偶然消光有关的因素,一般情况由于空间群的系统消光和原子排列的偶然消光,可考虑衍射线数目减少了两倍,此外再乘上该粉末衍射线的多重性因数即为 K 值. d_m 是衍射角 θ_m 所相应的面间距.

单胞体积最大值 $V_{\max}$ 与第 20 条衍射线面间距 d_{20} 的关系为

$$V_{\max} \approx 4.8Kd_{20}^3 \tag{5.101}$$

因此, 可以根据式(5.99)和式(5.101)衍射线出现的数目和 d_{20} 与单胞体积的关系判断指标化结果的正确性.

以上所列举的五种指标化结果正确性的判据是从不同的角度得出的判据,各具优点,也各带有片面性,它们都在不同程度上得到应用. 如果当用某种判据判断指标化结果的正确性发生疑问时,则不妨多用几种判据进行检验,因为这些判据方法是互补的. 此外还应该考虑,所得结果的每单胞中各种分子数目是否与该空间群的等效点系相一致.

参 考 文 献

[1]　Azaroff L V, Buerger M J. The Powder Method in X-ray Crystallography. New York: McGraw-Hill, 1958

[2]　Peiser H S et al.. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. London: Chapman & Hall, 1960

[3] D'Eye R W M, Wait E. X-ray Powder Photography in Inorganic Chemistry. London: Butterworths, 1960

[4] 许顺生. 金属X射线学. 上海:上海科学技术出版社, 1962

[5] Lipson H, Steeple H. Interpretation of X-ray Powder Diffraction Pattens. London: Macmillan, 1970

[6] Azaroff L V et al.. X-ray Diffraction. New York: McGraw-Hill, 1974

[7] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials,2nd Ed. New York: John Wiley & Sons, 1974

[8] 杨传铮等. 物相衍射分析. 北京:冶金工业出版社,1989

[9] 梁敬魁. 相图与相结构,下册. 北京:科学出版社,1993

[10] Финкель В А. Высокотемпературная рентгенография. Москва: Металлургия, 1968

[11] Bloss F D. Amer. Mineralogist, 1969(**54**): 924

[12] Hull A W, Davey W P. Phys. Rev., 1921(**17**): 549

[13] Bunn C W. Chemical Crystallography. Oxford: Oxford Univ. Press, 1945

[14] Недома И. Расшифровка рентгеновских порошков. Средние системы. Москва: Металлургия, 1975

[15] 陆学善. 物理学报, 1980(**29**):1551

[16] 陆学善. 物理学报, 1981(**30**):369

[17] Hesse R. Acta Cryst., 1948(**1**): 200

[18] Lipson H. Acta Cryst., 1949(**2**): 43

[19] Ito T. X-ray Studies on Polymorphism. Tokyo: Maruzen Co. Ltd., 1950: 187~288

[20] de Wollf P W. Acta Cryst., 1957(**10**): 590; 1958(**11**): 664; 1961(**14**):579

[21] Tannenbaum I R, Lemke B J, Kramer D. Acta Cryst., 1961(**14**): 1287

[22] Haendler H M, Cooney W A. Acta Cryst., 1963(**16**): 1243

[23] de Wolff P W. Advances in X-ray Analysis, New York: Plenum Press, 1963. 1, Vol. 6

[24] Zachariasen W H. Acta Cryst., 1963(**16**): 784

[25] Lefker R. Anal. Chem., 1964(**36**): 332

[26] Werner P E. Z. Krist., 1964(**120**): 375; J. Appl. Cryst., 1976(**9**): 216; 1985(**18**): 367

[27] Hoff W D et al.. J. Sci. Instrum., 1965(**42**): 171; 1966(**43**): 952

[28] Shoemaker D P (Ed.), World List of Crystallographic Computer Programs, 2nd Ed., IUC. 1966

[29] Ishida T, Watanabe Y. J. Phys. Soc. Japan, 1967(**23**): 556; J. Appl. Cryst., 1971(**4**): 311

[30] Taupin D. J. Appl. Cryst.,1968(**1**): 178; 1973(**6**): 380

[31] Visser J W. J. Appl. Cryst., 1969(**2**): 89

[32] Holland H J, Gawthrop J A. J. Appl. Cryst., 1969(**2**): 81

[33] Davydov G V, Kharain V M. J. Appl. Cryst., 1969(**2**): 237

[34] Braibanti A et al.. J. Appl. Cryst., 1970(**3**): 229

[35] Kharain V M, Davydov G V. J. Appl. Cryst., 1970(**3**): 522

[36] Барабаш И А и др.. J. Appl. Cryst., 1969(**2**): 10; 14
[37] Mclachlam D, Chen S. Advances in X-ray Analysis, New York: Plenum Press, 1971. (14), 11
[38] Löuer D et al.. J. Appl. Cryst., 1972(**5**): 271; 1982(**15**): 542; 1991(**24**): 987
[39] Бабенко Н Ф, Брусенцев Ф А. Кристаллография, 1974(**19**): 506; Ж. Структурной Химии, 1975(**16**): 668
[40] Shirley R. Acta Cryst. A, 1975(**31**): S197; 1978(**34**): S382
[41] Smith G S, Kahara E. J. Appl. Cryst., 1975(**8**): 681
[42] Серых В П, Серченко А И. Кристаллография, 1976(**21**): 820
[43] Mighell A D. J. Appl. Cryst., 1975(**8**): 372
[44] Kohlbeck F, Horl E M. J. Appl. Cryst., 1976(**9**): 28; 1978(**11**): 60
[45] Yvon K et al.. J. Appl. Cryst., 1977(**10**): 73
[46] de Wolff P W. J. Appl. Cryst., 1968(**1**): 108
[47] Smith G S. J. Appl. Cryst., 1979(**12**): 60
[48] Заболотный В А. Кристаллография, 1983(**28**): 51
[49] 陆学善,罗绶琨. 科学通报,1981(**30**): 520, 1488
[50] 郭常霖,黄月鸿. 物理学报,1982(**31**): 972
[51] 郭常霖,马利泰. 物理学报,1983(**32**): 1

第六章　晶体点阵常数的精确测量

§6.1　精确测定晶体点阵常数的意义

X 射线粉末衍射所提供的是晶态物质衍射线的位置、峰形和强度等有关晶体结构的信息. 由准确的衍射线位置可求得晶体精确的点阵常数[1~9].

晶体的点阵常数是晶态物质的重要物理参量之一,它与晶态物质的其他一些物理性质密切相关,元素和许多简单化合物点阵常数的精确测量,在固体物理的研究工作中具有十分重要的理论意义和应用价值[6,10~14].

6.1.1　点阵常数与固态物质键能的关系

对于离子键化合物,其晶格能与离子电荷的平方成正比,与离子间距成反比,对于共价键和金属键的物质与离子化合物相似,键能随离子间距的增加而减小. 熔点和硬度是物质化合强度在热学性能和力学性能方面的反映. 由晶体的点阵常数求得的原子(或离子)间距可以给固体物质提供键能的概念,原子间距愈小,则原子间的键强度愈大,破坏键合所需要的能量和物质对抗硬物质刻划的阻力也就愈大,它们的熔点愈高,硬度愈大. 对于同一结构类型、相同键电子数的元素或化合物,随着原子(或离子)间距的增加,它们的熔点和沸点随之下降、硬度随之减小.

表 6.1(a),(b)和(c)分别是碱金属(ⅠA)、碱土金属(ⅡA)和碳族(ⅣA)的熔点、沸点和硬度与原子间距的关系. 表 6.2 是具有 NaCl($B1$)型结构的碱金属卤化物、碱土金属氧化物和闪锌矿($B3$)型结构化合物的熔点、沸点和硬度随离子间距的变化.

从表 6.1 和表 6.2 可见,除了 Mg 的熔点和沸点,以及 Sn 的熔点和 Si 的沸点偏低外,其他元素的熔点和沸点,以及所列举的同一构型,同一价态的化合物的熔点和沸点都随原子间距的增加而降低,它们的硬度都随原子间距的增加而减小.

6.1.2　测定固态物质的压缩系数和膨胀系数

一种物质在温度不变的情况下,升高单位压力在某一方向的相对缩短率,称为该物质在该方向的线压缩系数 $\kappa_l = -\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial P}\right)_T$,其体积的相对缩小率,称为该物质

的体压缩系数 $\kappa_V = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$,式中负号表示缩小,$l$, V, P 和 T 分别为长度、体积、压力和温度.

表 6.1(a)　ⅠA 族碱金属元素的原子间距、熔点、沸点和硬度

金属元素	结构类型	键电子数	原子间距/Å	熔点/℃	沸点/℃	布氏硬度
Li	b c c (*A*2)	1	3.04	180	1342	—
Na	b c c (*A*2)	1	3.72	97.8	883	0.07
K	b c c (*A*2)	1	4.62	63.3	760	0.037
Rb	b c c (*A*2)	1	4.92	39	686	0.022
Cs	b c c (*A*2)	1	5.32	28.4	669	0.015

表 6.1(b)　ⅡA 族碱土金属元素的原子间距、熔点和沸点

金属元素	结构类型	键电子数	原子间距/Å	熔点/℃	沸点/℃	布氏硬度
Be	h c p (*A*3)	2	2.24	1283	2970	—
Mg	h c p (*A*3)	2	3.20	649	1107	—
Ca	f c c (*A*1) b c c (*A*2)	2	3.95 3.88	839	1484	—
Sr	f c c (*A*1) h c p (*A*3) b c c (*A*2)	2	4.30 4.32 4.23	769	1384	—
Ba	b c c (*A*2)	2	4.35	725	1140	—

表 6.1(c)　ⅣA 碳族元素的原子间距、熔点、沸点和硬度

金属元素	结构类型	键电子数	原子间距/Å	熔点/℃	沸点/℃	布氏硬度
C(金刚石)	*Fd*3*m*(*A*4)	4	1.54	4000	—	10
Si	*Fd*3*m*(*A*4)	4	2.35	1410	2355	7.0
Ge	*Fd*3*m*(*A*4)	4	2.43	938	2830	6.0
灰锡(α-Sn)	*Fd*3*m*(*A*4)	4	2.80	232	2260	2.0
Pb	f c c (*A*1)	4	3.50	327	1740	1.5

表 6.2　部分卤化物、氧化物、铝化物和锌化物半导体的硬度、熔点和沸点与离子间距的关系

化合物	离子间距/Å	莫氏硬度	熔点/℃	沸点/℃
NaF	2.31	3.2	990	1704
NaCl	2.82	2.5	801	1413
NaBr	2.98	∨	747	1392
NaI	3.23	∨	662	1304
KF	2.66	∨	857	1503
KCl	3.14	2.4	776	1500
KBr	3.29	∨	742	1383
KI	3.53	2.2	682	1324

续表

化合物	离子间距/Å	莫氏硬度	熔点/℃	沸点/℃
MgO	2.10	5	2800	3600
CaO	2.40	4.5	2580	2850
SrO	2.57	3.5	2415	—
BaO	2.77	3.3	1923	2000
AlP	2.36	5.5	—	
AlAs	2.44	5.0	1600	—
AlSb	2.64	4.8	1060	
ZnS	2.35	4.0	1850	
ZnSe	2.45	3～4	1500	—
ZnTe	2.64	3.0	1238	

物体受热而膨胀的性质,与物体受压而缩小的性质相似,在恒压下,改变单位温度,在物体的某一方向上相对长度的变化,称为该方向的线膨胀系数 $\beta=\frac{1}{l}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_P$,其体积发生相对变化,称为该物质的体膨胀系数 $\alpha=\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$.

在不同温度和不同压力下精确测定物质的点阵常数,可以获得该物质的膨胀系数和压缩系数. 如果晶体是非等轴晶系,即使难以获得单晶体的物质也可以测得它们各向异性的压缩系数和膨胀系数[6]. 特别是那些晶态物质的物理状态(如多孔、粉末等)不适合用其他方法来测量它们的这些参数时,点阵常数的精确测量就成了不可替代的方法.

表6.3是碱金属卤化物的体压缩系数和线膨胀系数与离子间距的关系. 从表6.3可见,离子间距愈小,离子间的结合力就愈大,其压缩率就愈小. 这是由于压缩作用,外界对晶体做功,晶格的能量升高,因而压缩系数与晶体未受压力时晶体中离子的间距成正比关系. 随着压力的增加,压缩系数减小. 一般而言,预期线膨胀系数应随着离子间距的增加而加大,但是对于碱金属卤化物,只有部分化合物的线膨胀系数随离子间距的缩小而减小. 即碱金属氟化物、氯化物、溴化物、碘化物系列,随着阴离子半径的加大,即离子间距的增加,线膨胀系数递增,然而当阴离子不变,阳离子半径增加时,线膨胀系数并不增加,而是变化不大,或稍有减小,影响热膨胀系数的因素看来比影响压缩系数复杂.

6.1.3　测定相图的固溶线

晶体点阵常数精确测量可用以测定相图的固溶线. 在一个 A－B 二元体系中,单相区的点阵常数随成分而异. 如果A组元的原子半径大于B组元,对于替代式固溶体,在以A为基的α单相区内,随B含量的增加,α相的点阵常数减小;在

表6.3　碱金属卤化物的体压缩系数、线膨胀系数和离子间距

阴离子	阳离子	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+
F^-	离子间距/Å	2.01	2.31	2.66	2.82	3.00
	压缩系数/$10^{-6}cm^2 \cdot kg^{-1}$	1.52	2.11	3.30	—	4.23
	膨胀系数/$10^{-6} \cdot ℃^{-1}$	34	36	37	—	35
Cl^-	离子间距/Å	2.57	2.82	3.14	3.29	3.59*
	压缩系数/$10^{-6}cm^2 \cdot kg^{-1}$	3.50	4.18	5.65	7.40	5.90
	膨胀系数/$10^{-6} \cdot ℃^{-1}$	44	40	38	36	45
Br^-	离子间距/Å	2.75	2.98	3.29	3.43	3.72*
	压缩系数/$10^{-6}cm^2 \cdot kg^{-1}$	4.30	5.07	6.70	7.93	7.05
	膨胀系数/$10^{-6} \cdot ℃^{-1}$	50	43	40	38	46
I^-	离子间距/Å	3.01	3.23	3.53	3.67	3.95*
	压缩系数/$10^{-6}cm^2 \cdot kg^{-1}$	6.00	7.07	8.53	9.56	8.57
	膨胀系数/$10^{-6} \cdot ℃^{-1}$	59	48	45	43	49

注：箭号所示方向为离子间距增加

* 所示的CsCl, CsBr, CsI属CsCl(*B*2)型结构，其余均为NaCl(*B*1) 型结构.

以 B 为基的 β 相区内, β 相的点阵常数随 A 含量的增加而增加. 在同一两相区内,任一成分的试样,在一定的温度下,两个相的固溶度总是相同的,因而其点阵常数不随成分而异. 测定二元系固溶线的点阵常数法就是应用在单相区中点阵常数随成分连续变化,而两相区不变的原理. 以点阵常数为纵坐标,成分为横坐标,单相区内点阵常数随成分变化的延长线(一般情况为直线)与两相区某一温度下点阵常数水平线的交点,即为该温度下的固溶度. 同样,将两相区的试样,在其他温度恒温处理平衡后淬火,作点阵常数的水平线,可以获得一系列不同温度下的固溶度. 不同温度固溶度的联线,即为固溶线. 如果无法用淬火方法保持高温下的溶解度,则需要用高温照相,其点阵常数应经膨胀系数的校正.

布雷德利和陆学善最早(1937 年)应用点阵常数的精确测量测定了 Al－Cr 二元系中的固溶线[15],其部分结果见图 6. 1(a), (b).

对于三元体系,单相区与两相区的相界测定,也可应用点阵常数法. 如果所制备的试样,其成分在结线上,则其结果与二元系相同,在单相区内点阵常数随成分变化,两相区内点阵常数不随成分而异. 但如果试样成分不在结线上,而在其他的直线上,则两相区的点阵常数也随成分而变,相界为两条曲线的交点. 在三相区内试样,根据相律,不同成分试样的点阵常数不变,可用以测定三元系的三相点.

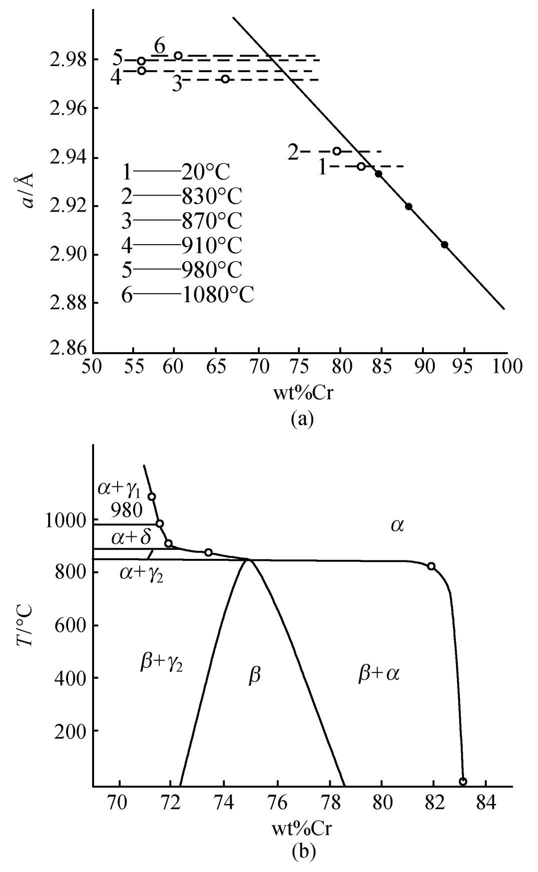


图 6.1 Al－Cr 系统 α 相相界的测定

(a) α 相点阵常数随成分的变化,黑点• 为单相区,空圈 ○ 为两相区;

(b) Al－Cr 二元系富 Cr 部分相图

6.1.4 测定热力学二级相变温度

对于位移型相变,居里温度,有序－无序转变等,在热力学上多半属于二级相变,用常规的方法有时难以确定其相变温度. 可用高温衍射法测定其点阵常数和膨胀系数等随温度的变化,可以发现一级和二级相变.[6]

图 6.2 示出的是 Ni 的膨胀系数随温度的变化. 从图 6.2 可见,在 360～370℃观察到线膨胀系数的 λ 型变化,它相当于 Ni 从铁磁体转变为顺磁体的居里温度.

图 6.3 示出的是 MnAs 点阵常数 a 与 c 随温度的变化. MnAs 属六角晶系,NiAs($B8_1$)型结构. 升温过程在大约 40℃,点阵常数 a 突然下降. 降温过程稍有滞后效应,a 突然增大. 在约 40℃,a 值发生突变相应于铁磁-反铁磁一级相变. 继续升温,在约为 150℃点阵常数 a 值和 c 值都有一个拐点(膨胀系数随温度的变化为 λ 型变化),它相应于 MnAs 从反铁磁→顺磁的二级相变.

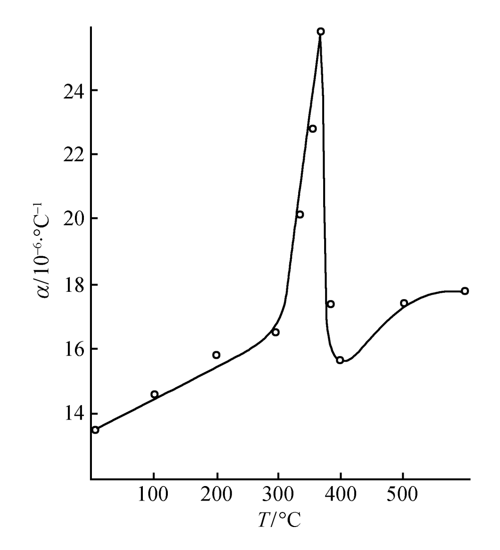


图 6.2　Ni 的膨胀系数随温度变化

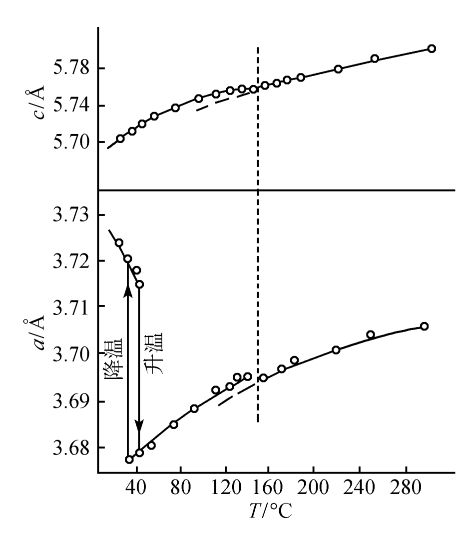


图 6.3　MnAs 点阵常数 a 与 c 随温度的变化

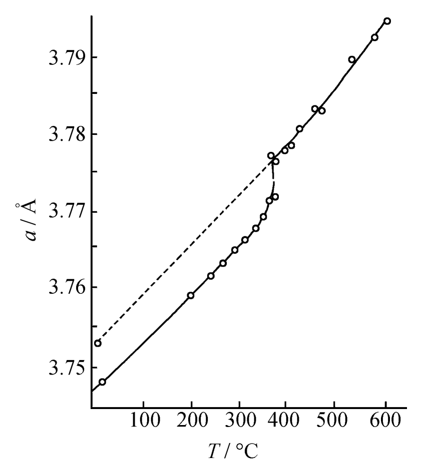


图 6.4　Cu_3Au 点阵常数 a 随温度变化

图 6.4 示出的是 Cu_3Au 合金点阵常数 a 随温度的变化. Cu_3Au 的有序相属简单立方点阵,$L1_2$ 型结构. 每单胞含 1 个化合式单位,1 个 Au 占据立方体的角位置,3Cu 占据立方体的面心位置. 当温度上升到 390℃,点阵常数 a 发生跃变,Cu 与 Au 无序分布在立方体的角位置和面心位置,空间群从 $Pm3m$ 转变为 $Fm3m$,390℃相应于 Cu_3Au 有序→无序转变温度.

6.1.5　固溶体化学成分分析

在某一物质的固溶区内,点阵常数随成分变化已知的情况下,就可以根据物质的点阵常数确定其组分,这种非破坏性的成分测定法具有重要的实际应用价值. 例如掺 Nd 的 $Y_3Al_5O_{12}$ 激光晶体(YAG∶Nd)中 Nd 含量的测量.

参考文献[16]曾用日本理学电机株式会社(Rigaku)转靶 X 射线源,Cu$K\alpha$ 辐射,布拉格 - 布伦塔诺(Bragg - Brentano)型衍射仪收集了不同掺 Nd 量的 YAG∶Nd 精确的粉末衍射数据,测得了 YAG∶Nd 点阵常数随 Nd 含量的变化,见图 6.5 所示.

利用图 6.5 的 $Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 点阵常数随成分关系直线,可在不损坏

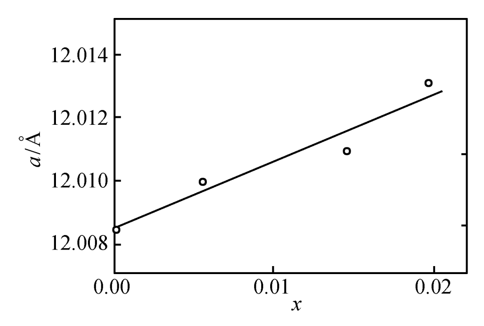


图 6.5　$Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$ 点阵常数随成分的变化

YAG∶Nd单晶激光棒的情况下,测定 YAG∶Nd 单晶中 Nd 的含量.

6.1.6　判别固溶体的类型

溶质原子加入后不改变母相晶体结构的固溶体,一般而言,有三种不同的加入法,即三种不同的固溶体类型:替代式固溶体,空位式固溶体和填隙式固溶体.

固溶体类型可根据实验测得的精确的点阵常数计算的密度与实际测定的密度加以比较,即可判别固溶体的类型. 每单胞中的原子数 $n = N_0\rho V/\bar{A} = \rho V/1.66054\bar{A}$,其中 ρ 为试样的密度(g/cm³),$V$ 为单胞体积(Å³),N_0 为阿伏伽德罗常数,$N_0 = 6.0221367\times10^{23}$/mol.,$\bar{A}$为平均原子量,$\bar{A}=\sum_i A_iP_i$,$P_i$ 为 i 种原子的百分数,A_i 为 i 种原子的原子量,n 等于单胞中的原子数为替代式固溶体,n 大于单胞中的原子数为填隙式固溶体,n 小于单胞中的原子数为空位式固溶体,例如 Al-Ni 二元系的 β 相存在有广泛的固溶范围[17],点阵常数在理想成分 AlNi 的富 Ni 部分随 Ni 含量的增加,点阵常数随之下降. 根据实测密度计算,每单胞含两个原子,属替代式固溶体. 在理想成分 AlNi 的富 Al 部分,虽然 Al 的原子半径大于 Ni,但点阵常数随 Al 含量的增加而下降,点阵常数随成分的变化出现不连续的拐点,根据实测试样的密度计算,每单胞所含的原子数小于 2,且随 Al 含量的增加而减少,β 相在理想成分富 Al 部分为空位固溶体. 即在一个固溶区内存在着两种固溶体类型. Ga-Co 二元系的 β 相也存在着类似的情况[18],在理想成分 GaCo 的富 Co 部分为替代式固溶体,富 Ga 部分为空位式固溶体.

由于晶体的点阵常数在实际工作中得到广泛的应用. 它的意义和价值与测量的准确度密切相关. 晶体点阵常数测量的准确度取决于衍射角测量的精度及其相应的辐射波长的准确性. $K\alpha$ 辐射包含有两个组分:α_1 和 α_2. 为精确测量点阵常数,便于准确确定衍射线位置,$K\alpha_2$ 辐射可通过用双晶谱仪测得 $K\alpha$ 发射谱线峰形和傅里叶变换方法,以及计算机程序计算加以消除[19~21]. 布拉格衍射角的表示法通常有衍射线峰位置 θ_m,重心位置 θ_c 和积分强度中心位置 θ_i 三种(见第四章

§4.2 节）. 然而由于实验操作不当,操作者缺乏经验等因素引起的偶然误差,以及源于仪器设备条件,试样本身的物理与化学状态和辐射波长的分布等因素所产生的系统误差,使得实验测定的衍射线位置偏离理想情况.

为了达到晶体点阵常数精确测定的目的,必须一方面通过完善测试设备,严格实验条件,减小实验误差. 另一方面则要研究各种实验方法(包括照相法、衍射仪法以及不同的衍射几何)的系统误差产生的原因及其出现的规律,通过数学处理加以消除,以获得晶体的精确点阵常数.

随着理论研究和实验技术的发展,目前有可能获得更高的精确度. 精确度为二万分之一已不算很高,比较好的实验操作可获得五万分之一或十万分之一的精确度,甚至获得二十万分之一或更高的精确度. 例如陆学善的流移常数图解外推法[22]用于立方晶系,其精确度达五十万分之一.

本章将重点讨论各种不同实验方法系统误差产生的根源和消除途径以及点阵常数精确测量的方法.

§6.2　德拜-谢乐衍射几何系统误差的产生根源和消除方法

衍射线偏离其真正位置,由于设备以及实验条件和试样性质的不同,其偏离的程度也不相同. 产生系统误差的主要原因有两大类:几何因素和物理因素.

6.2.1　试样的偏心

德拜-谢乐衍射几何的照相法底片圆柱体或衍射仪的测角仪的中心轴与样品转动轴不重合,而引起衍射线偏离正确的位置为偏心误差,如图 6.6 所示. O 为底片圆柱体(或测角仪)的中心轴,S 为样品转动轴,S 偏离底片圆(或测角仪)中心 O 的距离为 p,与 X 射线入射方向的夹角为 σ 角.

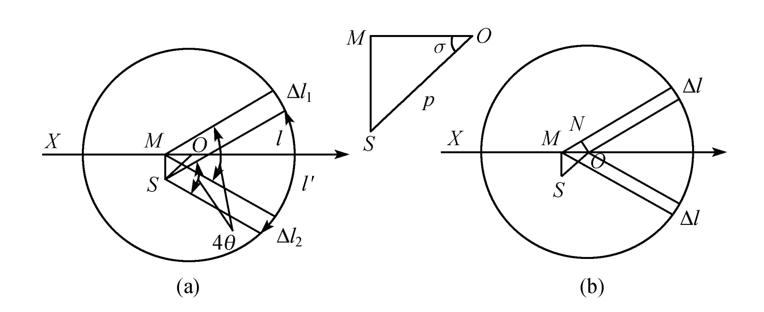


图 6.6　平行入射线束的偏心误差

(a) 垂直于入射线分量为 SM;(b) 平行于入射线分量 OM

1. 入射X射线为平行光时的偏心误差 OS 可分解为垂直于X射线方向 SM 和平行于X射线方向 OM 的两个分量. 垂直于X射线方向的偏心分量 $SM = p\sin\sigma$. 由于同一面指数的一对衍射线,在入射线两边偏离的大小是相等的,见图6.6(a),相应的衍射线间的距离是相等的,衍射角 θ 不变,因此垂直于X射线方向的偏心分量可通过测定一对衍射线的位置加以消除.

平行于X射线方向的偏心分量 $OM = p\cos\sigma$,从图6.6(b)可见,衍射线位置的偏离为$2(\Delta l)$. 当 Δl 比照相机(或侧角仪)半径 R 小很多的时候,$\Delta l = ON = OM \sin 2\theta = p\cos\sigma\sin 2\theta$. 平行分量所产生的衍射角偏差 $\Delta\theta$,用弧度表示

$$\Delta\theta = \frac{\Delta l}{2R} = \frac{p\cos\sigma\sin2\theta}{2R}$$

$$= \frac{p}{R}\cos\sigma\sin\theta\cos\theta \tag{6.1}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta\ \Delta\theta = -\frac{p}{R}\cos\sigma\cos^2\theta \tag{6.2}$$

平行偏心分量所产生的衍射角偏差 $\Delta\theta$ 可正可负,取决于 σ 的角度. 如果试样转轴在X射线光源和照相机(或测角仪)中心轴之间,其校正系数为负值,反之为正值.

2. 入射线为发散X射线的偏心误差 实际上,对于德拜-谢乐照相机(或衍射仪)所用的光源,在大多数情况下是用发散X射线,其发散度由照相机入射光栏的发散度确定. 比尤(Beu)和司各脱(Scott)[23]严格推导了圆柱形照相机偏心误差的关系式.

图6.7(a)示出在发散X射线源情况下衍射角 θ $\left(\text{或}\ \varphi = \frac{\pi}{2} - \theta\right)$ 的真值与观察值的关系,图6.7(b)示出偏心误差 $\Delta\theta$(或 $\Delta\varphi$)和偏心矢量(p,σ)与照相机半径 R 的关系. 虽然推导是假设点光源,但其关系式可不受限制地应用到具有一定尺寸的X射线源. 由试样偏心引起的误差

$$\Delta(2\theta) = 2\theta_t - 2\theta_0 \tag{6.3}$$

式中 θ_t 为衍射角真值,θ_0 为观测值.

从图6.7(b)可见,$2\theta_t = \angle aCO$, $aC /\!/ bS$, $CO /\!/ St$,所以

$$2\theta_t = \angle aCO = \angle bSt = \angle\alpha + \angle\beta + \angle\sigma$$

$$\tan\alpha = \frac{SM}{XM} = \frac{p\sin\sigma}{D - p\cos\sigma}$$

式中 D 为X射线源到照相机中心 C 的距离

$$\alpha = \tan^{-1}[p\sin\sigma/(D - p\cos\sigma)] \tag{6.4}$$

因为$\overset{\frown}{OO'}$弧很小,可假设$\overset{\frown}{OO'}$等于$\overline{OO'}$弦,$\angle XOO'$为直角,所以

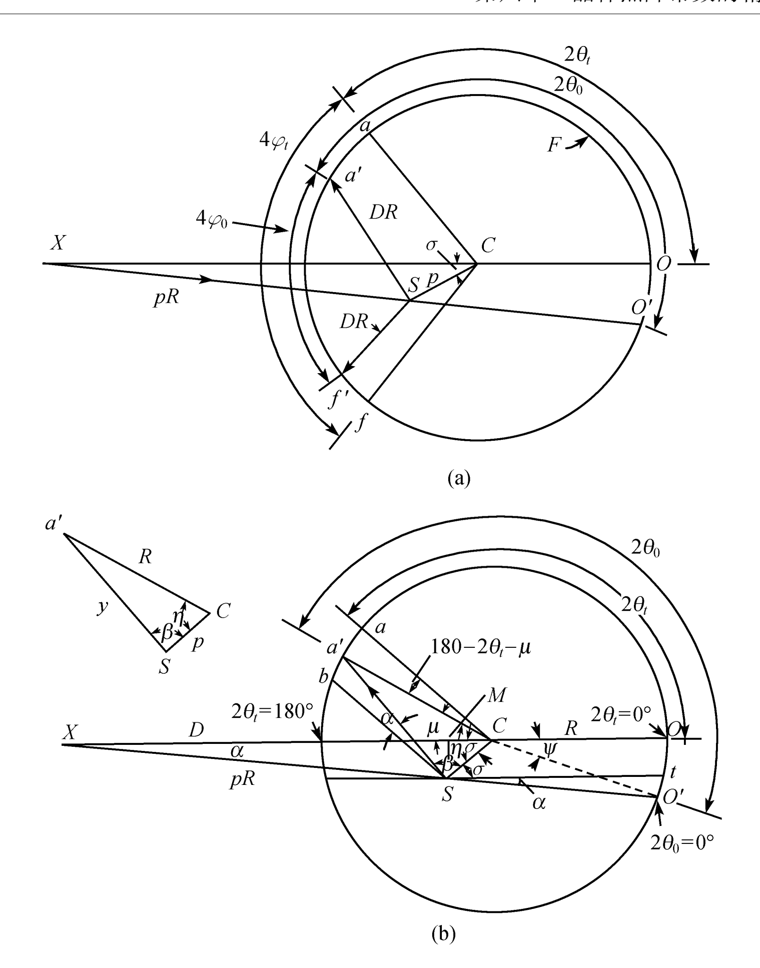


图 6.7　发射入射线束偏心误差示意图

（a）衍射角观察值 $2\theta_0$，$4\varphi_0$ 和真实值 $2\theta_t$，$4\varphi_t$；（b）偏心误差较正计算几何

S. 样品中心；C. 圆柱底片中心；F. 圆柱底片；X. 发散 X 射线源；pR. 入射线；DR. 衍射线；

R. 照相机半径；α. 入射线发散度；O'. 入射线零点，$2\theta_0=0$；O 真实零点，$2\theta_t=0$

$$\overline{OO'} = (R + D)\tan\alpha \tag{6.5}$$

$$\psi = OO'/R \approx (R + D)\tan\alpha/R (\psi \text{ 用弧度表示}) \tag{6.6a}$$

$$\psi = 180(R + D)\tan\alpha/\pi R (\psi \text{ 用圆周角表示}) \tag{6.6b}$$

式(6.4)代入式(6.6b)

$$\psi = 180(R + D)[p\sin\sigma/(D - p\cos\sigma)]/\pi R \tag{6.7}$$

$$\mu = 180 - (2\theta_0 - \psi) \tag{6.8}$$

$$\begin{aligned}\eta &= \sigma + \mu = \sigma + 180 - 2\theta_0 + \psi \\ &= \sigma + 180 - 2\theta_0 + 180(R + D)[p\sin\sigma/(D - p\cos\sigma)]/\pi R\end{aligned} \tag{6.9}$$

从图 6.7(b),由△$a'SC$ 可得如下关系式:

$$a'S = y = (R^2 + p^2 - 2Rp\cos\eta)^{1/2} \tag{6.10}$$

$$\cos\beta = (y^2 + p^2 - R^2)/2yp \tag{6.11}$$

式(6.10)代入式(6.11),得

$$\cos\beta = (p - R\cos\eta)/(R^2 + p^2 - 2Rp\cos\eta)^{1/2} \tag{6.12}$$

$$\beta = \cos^{-1}[(p - R\cos\eta)/(R^2 + p^2 - 2Rp\cos\eta)^{1/2}] \tag{6.13}$$

式(6.9)代入式(6.13),得

$$\beta = \cos^{-1}\frac{p - R\cos[\sigma + 180 - 2\theta_0 + 180(R+D)p\sin\sigma/\pi R(D - p\cos\sigma)]}{\left[R^2 + p^2 - 2Rp\cos\left(\sigma + 180 - 2\theta_0 + \dfrac{180(R+D)p\sin\sigma}{\pi R(D - p\cos\sigma)}\right)\right]^{1/2}}$$

$$= \cos^{-1}m \tag{6.14}$$

所以

$$2\theta_t = \sigma + \tan^{-1}[p\sin\sigma/(D - p\cos\sigma)] + \cos^{-1}m \tag{6.15}$$

从图 6.7(a)可见,德拜-谢乐型相机偏心误差的校正数

$$\Delta(2\theta) = 2\theta_t - 2\theta_0 = OO'/R + aa'/R\text{(弧度表示)}$$

$$= \frac{180(OO' + aa')}{\pi R}\text{(用圆周度表示)} \tag{6.16}$$

$$\Delta(4\varphi) = (aa' + ff')/R\text{(用弧度表示)}$$

$$= 180(aa' + ff')/\pi R\text{(用圆周角表示)} \tag{6.17}$$

$$aa' + ff' = (O'a' - Oa) - (O'f' - Of)$$

比尤还比较了发散 X 射线源和平行 X 射线源在同一偏心度时所产生的衍射角偏差值. 计算结果表明,当偏心量 p 的数值不大于 0.01mm,同时衍射角的测量精确度不超过 0.01°时,用平行入射光束式(6.2)校正偏心误差,对于普通照相机或衍射仪可得到满意的结果. 当衍射角 θ 的精确度要求不高于 0.001°,如果偏心度 $p<0.01$mm,$\sigma=0°$或 90°时,用发散 X 射线和平行 X 射线源所计算得的衍射角校正值之间的差值是可以略而不计的. 但当偏心度 $p=0.01$mm,$\sigma=45°$时,两种方法所计算得衍射角校正值的差值就会超过 0.001°. 精密加工的直径为 57.3mm 反对称型德拜-谢乐照相机,假设偏心度 $p\leqslant 0.0013$mm,$\sigma=45°$(处于最不利的状态)和 $\sigma=0°$时,$\Delta\theta$(或 $\Delta\varphi$)随衍射角的变化见图 6.8.

6.2.2　试样的吸收

1. 入射线为平行光时的吸收误差　德拜-谢乐衍射几何的圆柱体试样,如果试样对入射 X 射线不吸收,整个圆柱体试样发生衍射,其衍射线的几何中心位于理想布拉格角位置. 但如果试样对 X 射线吸收,则其衍射线就偏离理想位置,向高

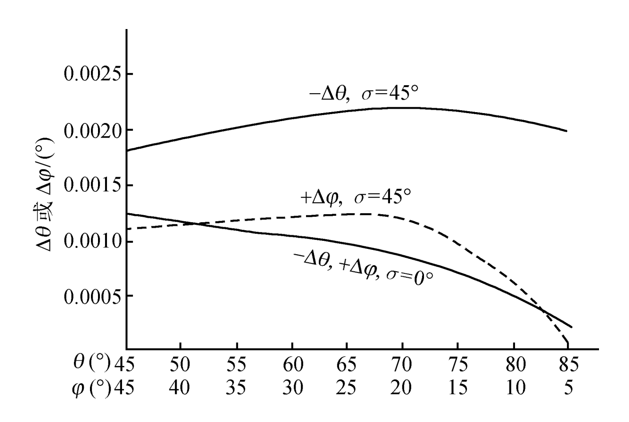


图 6.8　发散入射线束的偏心误差与衍射角的关系

角度移动,试样的吸收愈大,则偏离愈大,吸收所引起的衍射线的偏离随着衍射角的加大而减小.

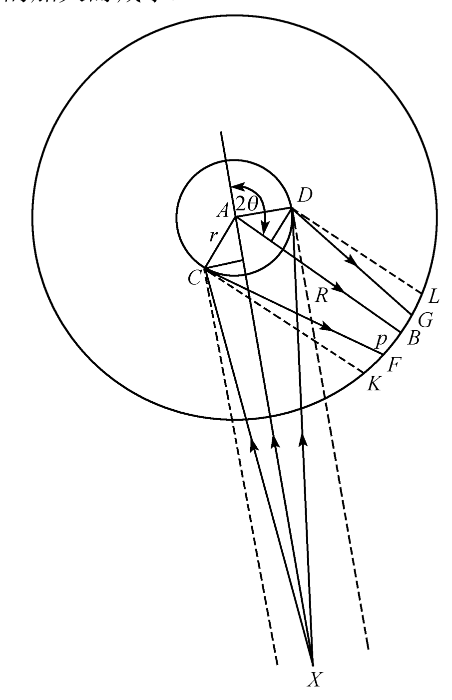


图 6.9　试样吸收引起衍射线的偏离
虚线为平行入射线束

图 6.9 是由于试样吸收而产生衍射线偏离的示意图,虚线部分为平行 X 射线,实线为发散 X 射线. X 为 X 射线源. 如果样品只是一个 A 点,则衍射线为 B,即理想位置. 如果样品的半径为 r,样品对 X 射线全吸收. 当 X 射线为平行光时,其衍射线为 KL,其几何中心偏离理想位置 B 为 Δr. 由于$\angle CAD = 2\theta$,从图 6.9 可见

$$BK = r \tag{6.18}$$

$$BL = r\sin(2\theta - 90) = -r\cos 2\theta \tag{6.19}$$

$$\Delta r = (KB - BL)/2 = \frac{r + r\cos 2\theta}{2}$$

$$= \frac{r}{2}(1 + \cos 2\theta) = r\cos^2\theta \tag{6.20}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta r}{2R} = \frac{r}{2R}\cos^2\theta \tag{6.21}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{r}{2R}\cos^2\theta\cot\theta \tag{6.22}$$

2. 入射线为发散 X 射线时的吸收误差　当入射线为点焦点发散的 X 射线时,其衍射边界发生移动,分别从 K 移动到 F,从 L 移动到 G

$$\angle GDL = \angle AXD \approx \frac{r}{AX} \tag{6.23}$$

$$\angle FCK = \angle AXC \approx \frac{r \cdot \sin(2\theta - 90^\circ)}{AX}$$

$$= -\frac{r}{AX}\cos 2\theta \tag{6.24}$$

R 为照相机半径, $r \ll R$. 因此

$$LG = \frac{r}{AX} R \tag{6.25}$$

$$KF = -\frac{r}{AX} R\cos 2\theta \tag{6.26}$$

低角度边的净偏离量

$$BG = LG - BL \tag{6.27}$$

将式(6.19)和(6.25)代入式(6.27),得

$$BG = r\left(\frac{R}{AX} + \cos 2\theta\right) \tag{6.28}$$

高角度边的净偏离量

$$BF = BK - KF \tag{6.29}$$

将式(6.18)和(6.26)代入式(6.29),得

$$BF = r\left(1 + \frac{R}{AX}\cos 2\theta\right) \tag{6.30}$$

衍射线几何中心偏离理想位置,对于发散入射 X 射线

$$\Delta r = \frac{1}{2}(BF + BG) = \frac{r}{2}(1 + \cos 2\theta)\left(1 + \frac{R}{AX}\right)$$

$$= r\cos^2\theta\left(1 + \frac{R}{AX}\right) \tag{6.31}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta r}{2R} = \frac{r}{2R}\cos^2\theta\left(1 + \frac{R}{AX}\right) \tag{6.32}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{r}{2R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\cos^2\theta\cot\theta \tag{6.33}$$

以上是伯格(Buerger)[24]以衍射线的几何中心作为衍射位置所推导的结果.

对于高吸收系数的试样,衍射强度的最大值与几何中心并不重叠,而是向高角度偏离. 例如图 6.9 中的 p 点,布雷德利和杰伊(Jay)[25]推导得衍射强度最大值 p 偏离几何中心理想位置 B 为

$$\Delta r = Bp = \frac{r\sin 2\theta}{2\theta}\left(1 + \frac{R}{AX}\right) \tag{6.34}$$

$$\Delta\theta = \frac{Bp}{2R} = \frac{r}{2R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\frac{\sin\theta\cos\theta}{\theta} \tag{6.35}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{r}{2R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\frac{\cos^2\theta}{\theta} \tag{6.36}$$

布雷德利与杰伊分析并计算了衍射线几何中心与峰值以及衍射线高角和低角边界与衍射角的关系. 图 6.10 是 $R = 50\text{mm}, AX = 100\text{mm}, r = 0.25\text{mm}$,在高吸收试样条件下的计算结果,衍射线强度的峰值随着衍射角的减小愈来愈向高角边界接近.

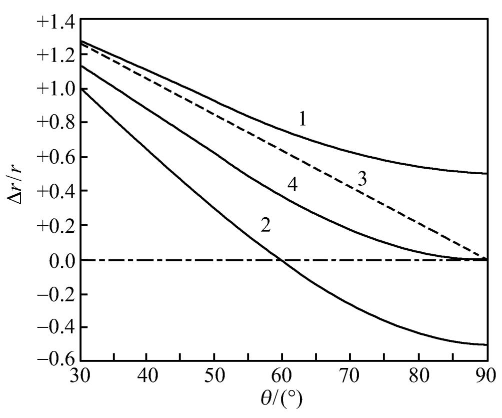


图 6.10　试样吸收引起衍射线相对位移,$\Delta r/r$ 随衍射角 θ 的变化曲线

1. 高角边界; 2. 低角边界; 3. 强度峰值; 4. 几何中心

沃伦(Warren)[26] 以衍射线的重心位置来计算衍射线由于吸收而产生的位置偏离,他考虑了在平行束入射线和发散点焦点两种情况下,当试样全吸收时,衍射线重心偏离理想位置 Δr 如下:

入射线为平行光束时

$$\Delta r = \frac{\pi r}{4}\cot\theta \tag{6.37}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta r}{2R} = \frac{\pi r}{8R}\cot\theta \tag{6.38}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\pi r}{8R}\cot^2\theta \tag{6.39}$$

入射线为点焦点发射光时,则

$$\Delta r = \frac{\pi r}{4}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\cot\theta \tag{6.40}$$

$$\Delta\theta = \frac{\Delta r}{2R} = \frac{\pi r}{8R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\cot\theta \tag{6.41}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{\pi r}{8R}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\cot^2\theta \tag{6.42}$$

泰勒(Taylor)等[27]与沃伦的处理方法不同,第一,他们认为,X 射线的焦点具有一定的尺寸,其强度是指数分布. 第二,应以衍射线的峰值来测定衍射线的偏离. 在试样吸收比较大的情况下,吸收误差 Δr 为

$$\Delta r = kr\left(\cos\theta + \frac{\sin 2\theta}{2\theta}\right) \tag{6.43}$$

$$\begin{aligned}\Delta\theta &= \frac{\Delta r}{2R} = \frac{kr}{2R}\left(\cos\theta + \frac{\sin 2\theta}{2\theta}\right) \\ &= \frac{kr}{4R}\sin 2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta}\right)\end{aligned} \tag{6.44}$$

式中 k 为与实验条件有关的常数.

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -\frac{kr}{2R}\cos^2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta} + \frac{1}{\theta}\right) \tag{6.45}$$

对于不同的 μr(μ 为试样线吸收系数,r 为试样半径)和不同强度分布的靶焦点,坦佩斯特(Tempest)[28]推导了消除吸收误差所用的外推函数及其直线外推所适用的衍射角范围. 表 6.4 是不同 μr 和靶焦点的外推函数.

表 6.4 不同 μr 消除吸收误差的外推函数

μr	指数焦点光源的外推函数	适用 θ 范围/(°)	均匀焦点光源的外推函数	适用 θ 范围/(°)
≤0.5	$\cot\theta$ 或 $\theta\cot\theta$	$0<\theta<90$	$\cot\theta$	$0<\theta<90$
1.0	$\cos^2\theta/\sin\theta$	$30<\theta<90$	$\cos^2\theta$	$0<\theta<90$
2.0	$\frac{1}{2}\cos^2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$	$30<\theta<90$	$\cos^2\theta/\sin\theta$	$60<\theta<90$
≥5.0	$\frac{1}{2}\cos^2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$	$0<\theta<90$	$\frac{1}{2}\cos^2\theta\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$	$15<\theta<90$

6.2.3 X 射线垂直方向的发散度

X 射线的发散度引起样品的不同部分 X 射线强度不均匀地减弱和衍射线形状的改变,垂直方向发散度所引起衍射线强度中心的偏离 $\Delta\theta$ 为

$$\Delta\theta = -\frac{1+x}{96}\left(\frac{h}{R}\right)^2\cot 2\theta \tag{6.46}$$

式中 h 是在照相机中样品垂直方向受 X 射线照射的长度,它决定 X 射线在垂直方向的发散度. R 是照相机(或测角仪)的半径,x 是一个从 0 到 1 的分数量,其数值

取决于 X 射线在垂直方向的均匀度. 如果垂直方向 X 射线是均匀的话,则 $x=0$.

X 射线垂直方向发散度引起点阵常数的误差,对于立方晶系为

$$\frac{\Delta a}{a} = -\cot\theta \cdot \Delta\theta = \frac{1+x}{192}\left(\frac{h}{R}\right)^2(\cot^2\theta - 1) \tag{6.47}$$

在 90°时,$(\cot^2\theta-1)=-1$,因此,在高角度($\theta>45$)垂直方向发散度对点阵常数的影响是随着衍射角增加,点阵常数减小. X 射线垂直方向发散度的误差是一个外推到 $\theta=90°$所不能消除的误差. 当 $\theta=45°$时,这一误差为 0;当 $\theta<45°$时,这一误差为正值;当 $\theta>45°$时,这一误差为负值. 同时这个误差是难以校正的. 最好的方法是在照相机的设计和衍射仪所用梭拉(Soller)狭缝上减小垂直方向的发散度,如采用小圆孔入射光栏或$\left(\frac{h}{R}\right)$比较小的照相机设计. 杰伊等考虑了这一问题,认为光栏在垂直方向不太长的情况下,垂直方向发散度所引起的偏差远比吸收和偏心误差小,实际上可以略而不计的.

6.2.4　X 射线的折射

任何电磁波通过不同折射系数的介质时,都要产生折射,引起衍射线偏离布拉格方程式,使衍射角 θ_{obs}略大于按布拉格方程式计算的值 θ_{calc}. 设 X 射线通过试样的折射率为 n,根据经典光学理论

$$n = 1 - \frac{Ne^2}{2\pi m\upsilon^2} = 1 - \frac{Ne^2\lambda^2}{2\pi mc^2} = 1 - \delta \tag{6.48}$$

式中 N 为单位体积(1cm^3)的电子数. 其中

$$N = \frac{N_0\,\rho\sum Z}{\sum A}$$

式中 N_0 为阿伏伽德罗常数,ρ 为试样密度,Z 为原子序,A 为原子量. e,m 分别为电子的电荷和质量,υ 与 λ 分别为 X 射线的频率和波长,c 为光速. 因此

$$\delta = \frac{N_0 e^2\lambda^2\rho\sum Z}{2\pi mc^2\sum A} \tag{6.49}$$

式中 δ 是一个很小的量,其数量级为 10^{-6}. 对于精确点阵常数的测量,如果准确度要求为五万分之一到十万分之一,或更高时,就需要进行折射率的校正,布拉格方程式变为

$$n\lambda = 2d\left(1 - \frac{\delta}{\sin^2\theta}\right)\sin\theta \tag{6.50}$$

由于折射率所产生的误差,无法用外推法加以消除,只能用计算方法加以修正. 对于立方晶系,其修正系数为$(1+\delta)$,因此

$$a_{\text{cor}} = (1+\delta)a_{\text{obs}} \tag{6.51}$$

6.2.5 衍射照片的伸缩和照相机半径加工不准确

照相底片在显影、定影、阴干过程中,由于条件(温度、湿度、时间等)不同,可以引起不同程度的收缩或膨胀,以及照相机在加工过程中直径的不准确,都会改变照相机的有效半径,导致所求得的衍射角不准确. 这两类误差具有相同的性质,在同一张衍射照片上相互叠加,因此可以把它们放在一起加以讨论.

1. 正规装片法　图 6.11(a)是正规法衍射照片伸缩和半径不准确对衍射角值的影响. 设照相机有效半径为 R,由于衍射照片的伸缩和半径误差,实际上测得的某一对衍射线的距离不是 l,而是 $l+\Delta l$. $l+\Delta l$ 所相应的照相机有效半径为 $R+\Delta R$,由这一因素所产生的衍射角误差 $\Delta\theta$,由于 $R\gg\Delta R$,用弧度表示为

$$\Delta\theta = \theta_{\text{obs}} - \theta_{\text{true}} = \frac{l+\Delta l}{4R} - \frac{l}{4R} = \frac{\Delta l}{4R} \tag{6.52}$$

由于

$$l+\Delta l = 4\theta(R+\Delta R) = 4\theta R + 4\theta\cdot\Delta R$$
$$l = 4\theta R, \qquad \Delta l = 4\theta\cdot\Delta R$$

所以

$$\Delta\theta = \theta\cdot\frac{\Delta R}{R} \tag{6.53}$$

对于立方晶系:$\dfrac{\Delta a}{a} = -\cot\theta\cdot\Delta\theta$. 由于衍射照片均匀伸缩以及照相机半径不准,对点阵常数的影响为

$$\frac{\Delta a}{a} = -\theta\cot\theta\cdot\frac{\Delta R}{R} \tag{6.54}$$

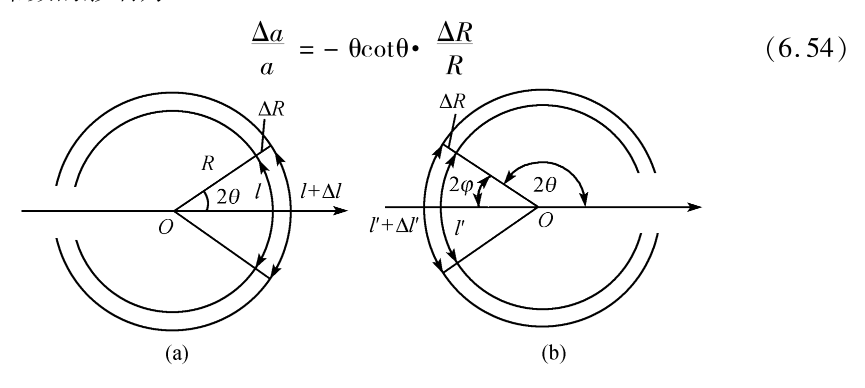


图 6.11　照相机半径误差和底片伸缩所产生的衍射角偏离

(a) 正规法;(b) 背射法

2. 背射装片法　对于背射照片,刀边在低角度,如图 6.11(b)所示

$$\Delta\theta = \left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\frac{\Delta R}{R}$$

$$\frac{\Delta a}{a} = -\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)\frac{\Delta R}{R} \cdot \cot\theta \tag{6.55}$$

为消除照相底片的伸缩和照相机半径的不准确所产生的误差,对于对称型的德拜-谢乐照相机通常用一对刀边,衍射线分布在两个刀边之间,两个刀边之间的距离所相应的布拉格角为 $\theta_k = \frac{\text{刀边距}}{\text{圆周长}} \times \frac{\pi}{2}$,可以在校正每一个照相机时分别加以确定,$\theta_k$ 为该照相机的刀边常数. 如果在底片上两个刀边之间的距离是 l_k,则相距为 l 的衍射线对的布拉格衍射角 θ,应为

$$\theta = l\left(\frac{\theta_k}{l_k}\right) \tag{6.56}$$

因此,如果底片的伸缩是均匀的,由此而引起有效半径变化所带来的误差,就可以消除.

对于直径 $2R$ 比较大(如 $2R$ 为 14cm,19cm 等)的德拜-谢乐照相机,用一张底片不够长,必须用两张底片时,其刀边常数也可像一张底片那样校正,但这样就必须有四条刀边,分别分布在两张底片上. 这样就有三个刀边常数 θ_{k0},θ_{k1} 与 θ_{k2},其校正方法如图 6.12 所示.

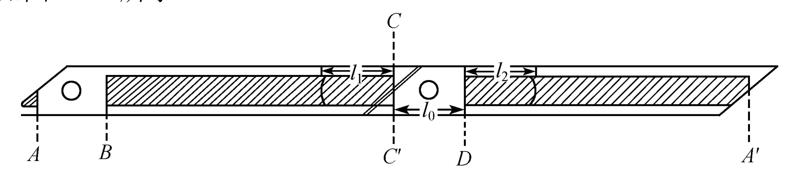


图 6.12　大尺寸德拜-谢乐照相机刀边常数的标定

A 与 A',C 与 C' 为同一刀边在两张底片上的印标,A 与 B 为高角度的一对刀边,C' 与 D 则相应于低角度的一对刀边. $AB + BC + C'D + DA' = AA'$,为该相机的圆周长,相当于布拉格角 $\frac{2\pi}{4} = 90°$. 利用图 6.12 的装片法,就可以求得三个刀边常数分别为

$$\theta_{k1} = \frac{BC}{AA'} \times \frac{\pi}{2} \tag{6.57}$$

$$\theta_{k0} = \frac{C'D}{AA'} \times \frac{\pi}{2} \tag{6.58}$$

$$\theta_{k2} = \frac{DA'}{AA'} \times \frac{\pi}{2} \tag{6.59}$$

而

$$\theta_k = \theta_{k1} + \theta_{k0} + \theta_{k2} \tag{6.60}$$

在实际 X 射线粉末衍射工作中,所得到的是具有 B 与 C 刀边和 D 与 A' 刀边的两张照片. 但我们可以从 B 与 C 和 D 与 A' 两对刀边的距离和三个刀边常数 θ_{k1},θ_{k0} 和 θ_{k2},求得底片中不存在 $C'D$ 距离,即低角度刀边的弧 l_0

$$l_0 = C'D = \left(\frac{BC}{\theta_{k1}} + \frac{DA'}{\theta_{k2}}\right) \cdot \frac{\theta_{k0}}{2} \tag{6.61}$$

如果在两张照片上对应衍射线到低角度刀边的距离分别为 l_1 和 l_2，则其相应的布拉格衍射角 θ 为

$$\theta = (l_1 + l_0 + l_2)[\theta_k/(BC + l_0 + DA')] \tag{6.62}$$

反对称法的德拜-谢乐相机，可利用一对或若干对高角度和低角度的衍射线，确定每一照片所相应的照相机有效半径.

6.2.6　衍射仪记录系统的滞后性

1. 记录的滞后性　当用记录仪自动记录衍射结果时，由于记录的滞后性而引起衍射线重心或峰值的位移 $\Delta\theta_c = \Delta\theta_m = 0.5RC\eta$，其中 RC 是记录仪器的时间常数，η 是探测器的运动速度. 真正的衍射角可以通过测角仪正旋转与反旋转所得的衍射角加以平均而得，即

$$\theta_c = \frac{\theta_c^+ + \theta_c^-}{2} \tag{6.63}$$

$$\theta_m = \frac{\theta_m^+ + \theta_m^-}{2} \tag{6.64}$$

或者用阶梯扫描逐点测量的办法以消除系统的滞后性.

2. 齿轮传动的滞后性　测角仪由于齿轮传动系统所产生的滞后性，引起衍射线重心或峰值的偏离，这一偏差也可以通过测角仪的正旋转与反旋转所得结果加以平均而消除. 同时，也可以用标准试样校正，并规定测量时测角仪的转动方向.

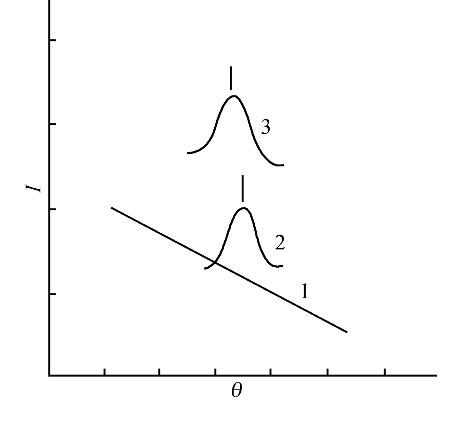


图 6.13　衍射线背底不均匀性对峰值位置的影响示意图
1. 衍射背底；2. 真实衍射线；3. 观察衍射线

6.2.7　衍射背底的影响

衍射背底的不均匀性，引起衍射线峰值向背底强度大的方向移动，如图 6.13 所示. 对于大多数精密德拜-谢乐型照相机或衍射仪，衍射峰的移动约为 0.03mm，略大于通常的测量读数误差.

引起衍射背底不均匀的主要原因有：

1. 连续波辐射　从 X 射线管出来的除了特征辐射外，尚伴有大量的连续波长. 连续波长被晶体衍射，连续地分布在整个衍射角范围，成为衍射背底. 在连续辐射中不同波长的强度是不同的，以及与衍

射强度有关的各种因素随衍射角度而不同,引起了衍射背底的不均匀性. 这种背底的强度十分强,有时在低角度的连续背底强度可大于高角度特征辐射的布拉格衍射峰. 当利用 β 滤波片时,除可滤去大部分 $K\beta$ 辐射外,还可降低连续辐射的强度,但无法消除背底的不均匀性,要消除连续辐射必须加晶体单色器.

2. X 射线通过空气、样品载体(如玻璃丝,胶等)的散射　X 射线辐射通过空气、玻璃丝、胶等无序状态的物质,部分能量消耗为相干和非相干的散射,空气等无序物质散射量随波长的增长而加大,例如,对于空气的散射:Cr$K\alpha$ 辐射 > Cu$K\alpha$ 辐射 > Mo$K\alpha$ 辐射,因为长波长被吸收的量多. 散射能量的角分布是连续的,与角度的关系和原子散射因子 f_0 相似,总是在低角度大. 空气散射所产生的背底可以通过精密设计德拜-谢乐型衍射仪或照相机的入射光栏和出口光栏,或将照相系统抽真空,或充低散射能力的气体(如 H_2 和 He),以消除或减少空气散射的影响.

3. 记录系统灵敏度　照相胶片或探测器对于不同波长具有不同的灵敏度,也是造成衍射背底不均匀性的原因之一.

当精确测量晶体的点阵常数时,必须考虑照片背底的不均匀性的影响. 严格实验条件,应用晶体单色器和真空照相系统,或对衍射线图形进行几何分析,以消除背底不均匀性对衍射线位置的影响.

§6.3　西曼-玻林准聚焦对称背反射型衍射几何的系统误差和消除方法

西曼-玻林(Seemann-Bohlin)准聚焦对称背反射照相方法也常用来精确测定晶体的点阵常数,它的系统误差在许多方面与德拜-谢乐法相似. 背反射的角度通常用 $\varphi = \frac{\pi}{2} - \theta$ 表示,其主要系统误差 $\Delta\varphi$ 的来源及其与衍射角关系有以下几个方面. 关系式中(±)号:(+)号表示向 φ 增大方向偏离,(−)号表示向 φ 减小方向偏离. 以下讨论背反射照相机的系统误差.

6.3.1　照相胶片伸缩

$$\Delta\varphi_1 = \pm \frac{\Delta l}{l}\varphi \tag{6.65}$$

式中 Δl 为照相底片伸缩产生的误差,l 为在衍射照片两侧属同一对衍射线间的距离,照相底片伸长为(+),收缩为(−).

6.3.2　照相机半径或刀边偏差

$$\Delta\varphi_2 = \pm \frac{\Delta R_1}{R}\varphi \tag{6.66}$$

式中 ΔR_1 为照相机半径或刀边测量的误差，R 为照相机半径.

6.3.3　试样表面偏离照相机聚焦圆的圆周

$$\Delta\varphi_3 = \pm\frac{\Delta R_2}{4R}\tan 2\varphi \tag{6.67}$$

式中 ΔR_2 为样品偏离聚焦圆的圆周误差. 样品表面在聚焦圆圆周以外时为(＋)，样品表面向内偏离时为(－).

6.3.4　照相底片偏离照相机聚焦圆的圆周

$$\Delta\varphi_4 = \pm\left(\frac{\Delta R_3}{4R}\tan 2\varphi - \frac{\Delta R_3}{R}\varphi\right) \tag{6.68}$$

式中 ΔR_3 为照相底片偏离聚焦圆圆周的误差. 照相底片在聚焦圆周以外为(＋)，向内偏离为(－).

6.3.5　试样的有限厚度所产生的衍射角偏离

由于 X 射线对试样有一定的穿透能力，如果样品具有一定的厚度，则样品的表面就向聚焦圆圆周外面偏离而产生衍射角的偏差

$$\Delta\varphi_5 = +\frac{k\Delta R_4}{4R}\tan 2\varphi \tag{6.69}$$

式中 $k\Delta R_4$ 为有限厚度试样的吸收误差，k 为未知常数，可使用薄膜样品来消除这一误差.

6.3.6　垂直方向的发散度所产生的误差

$$\Delta\varphi_6 = \left(\frac{h}{4R}\right)^2\tan 2\varphi \tag{6.70}$$

式中 h 为垂直方向高度.

Seemann-Bohlin 准聚焦背反射照相机总误差 $\Delta\varphi$ 是这些误差的总和，即

$$\Delta\varphi = \left[\pm\frac{\Delta l}{l} \pm \frac{\Delta R_1}{R} \pm \frac{\Delta R_3}{R}\right]\varphi + \left[\pm\frac{\Delta R_2}{4R} \pm \frac{\Delta R_3}{4R} \pm \frac{k\Delta R_4}{4R} + \left(\frac{h}{4R}\right)^2\right]\tan 2\varphi$$

$$\Delta\varphi = \varphi\left[\left(\pm\frac{\Delta l}{l} \pm \frac{\Delta R_1}{R} \pm \frac{\Delta R_3}{R}\right) + \left(\pm\frac{\Delta R_2}{2R} \pm \frac{\Delta R_3}{2R} \pm \frac{k\Delta R_4}{2R} + \frac{h^2}{8R^2}\right)\frac{\tan 2\varphi}{2\varphi}\right] \tag{6.71}$$

对于高角度衍射线,φ 很小,$\frac{\tan 2\varphi}{2\varphi}$接近于常数,因此

$$\Delta\varphi = K\varphi \tag{6.72}$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = \tan\varphi\Delta\varphi = K\varphi\tan\varphi \tag{6.73}$$

高角度衍射线 $\varphi < 20°$,点阵常数以 $\varphi\tan\varphi$ 函数外推接近于一直线.

Seemann-Bohlin 准聚焦背反射照相机的样品不处在底片圆周的中心,对于精确点阵常数的测量,必须使用单面乳胶胶片,或将双面乳胶胶片的一面剥去或贴上铝箔以防止其显影,因为胶片有一定的厚度,反射 X 射线使胶片两面感光,而使衍射线位置产生偏离.

对于 Seemann-Bohlin 准聚焦对称背反射型的衍射仪,除 6. 3. 1 节照相胶片伸缩引起的误差不存在外,其他各项误差相同,点阵常数的精确测量所用的外推函数亦相同.

§6. 4　平板背射型衍射几何误差的来源和消除方法

平板背反射照相只能收集到少数几条高角度的衍射线,其衍射几何示意图见图 6. 14. 对于点阵常数的精确测定,对衍射角必须进行准确的校正.

6. 4. 1　试样到记录平面的距离误差 ΔD

由于 ΔD 所引起的 $\Delta\varphi$, 当 $\Delta\varphi$ 很小时, $\tan(\varphi + \Delta\varphi) = \tan\varphi + \Delta\varphi$, 其中 $\varphi = \frac{\pi}{2} - \theta$, 而

$$\Delta\varphi = \frac{l}{D} - \frac{l}{D \pm \Delta D} \approx \pm \frac{l\Delta D}{D^2} \tag{6.74}$$

准确的 D 值一般可用块规或标准样品确定.

6. 4. 2　X 射线穿透试样引起试样位置的偏离

由于 X 射线穿透试样,引起背反射衍射环加大 $2\Delta l$(l 为衍射环直径的一半)

$$\Delta l = \tan\varphi/\mu(1 + \sec 2\varphi) \tag{6.75}$$

式中 μ 为试样的线吸收系数

$$l_{cor} = l_{obs} - \Delta l \tag{6.76}$$

X 射线穿透试样所引起的偏差可用式(6. 75)和式(6. 76)校正,或应用厚度小于 0. 02mm 薄膜试样和长波长 X 射线辐射,以减小射线穿透试样的影响.

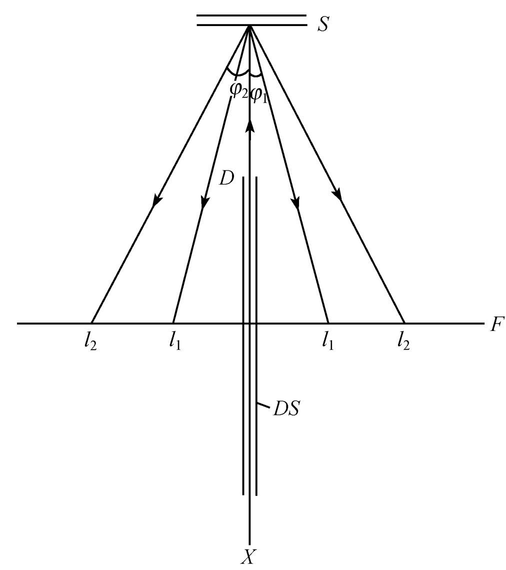


图 6.14　平板背反射照相示意图

S. 平板试样，*X*. 入射 X 射线，*F*. 照相胶片或平面显示屏，
DS. 入射狭缝，*D*. 试样与记录平板间的距离，l_1，l_2. 衍射线

6.4.3　入射 X 射线与试样不垂直而引起衍射线位移

设入射 X 射线发散度的半角为 α，则入射 X 射线与试样平面法线不重合，而引起衍射环直径 $2l$ 值的增大

$$\Delta l = \frac{3}{8} l \tan^2 \alpha \tag{6.77}$$

$$l_{\text{cor}} = l_{\text{obs}} - \Delta l \tag{6.78}$$

入射 X 射线的发散度可通过式(6.77)和式(6.78)进行校正，或在实验条件上加以控制，加长和减小入射狭缝，使得入射线与试样平面法线的夹角不大于 0.1°，在这种情况下入射线的发散度所引起的误差可以忽略不计.

6.4.4　胶片的伸缩和使用双面乳胶照片

如果用照相底片收集衍射数据，还必须考虑底片在显影，定影，冲洗过程的伸缩，引起衍射角的偏差 Δφ

$$\Delta\varphi = 57.3 \tan^{-1} \frac{\Delta l}{D} \tag{6.79}$$

底片的伸缩一般用刀边或具有某一角度值的一些标志来校正，对于精确点阵常数的测量还必须用单面乳胶照片. 如用双面乳胶必须剥去一面或用某种薄膜将其覆盖上，以防止其被显影.

用背反射照相机精确测定点阵常数通常加内标,如 Al,Si 等. 选择所用波长,使在 80°左右出现衍射线. 试样背射衍射角 $\varphi=\left(\frac{\pi}{2}-\theta\right)$ 与标准样品背射衍射角 φ_c 的关系为

$$\tan2\varphi = \frac{l}{l_c}\tan2\varphi_c \tag{6.80}$$

式中 l, l_c 分别为试样和标准样品衍射环的半径.

§6.5　布拉格-布伦塔诺衍射仪系统误差及其消除方法

布拉格-布伦塔诺(Bragg-Brentano)准聚焦衍射仪是目前最常用的一种衍射仪,它的系统误差从其产生的原因可以分为三类:几何因素、物理因素和测试系统的滞后性.

6.5.1　产生误差的几何因素

由于测试系统的几何条件所产生的系统误差主要有:试样的表面偏离聚焦表面,X 射线穿透试样而偏离聚焦表面,试样平面偏离测角仪的轴,入射线与反射线在垂直方向的发散度,以及探测器零点位置不准确,探测器窗口和 X 射线源焦点的投影具有一定宽度等. 仪器的几何条件对衍射角重心位置 θ_c 的影响比较便于计算,而仪器的几何因素对衍射线峰值位置 θ_m 的影响则是比较复杂的. 但是对于常用于精确测定点阵常数的高角度衍射线来讲,其理想衍射函数 $f(\delta)$ 是显著地比仪器因素函数 $G(\delta)$ 宽,δ 是对布拉格衍射角的偏离. 也就是说,在 $G(\delta)$ 变化的范围内,$f(\delta)$ 的变化是比较缓慢的. 作为一级近似可以认为,仪器的几何因素对衍射线峰值位置 θ_m 和重心位置 θ_c 的影响是相同的,即 $\Delta\theta_m \approx \Delta\theta_c$. 作为二级近似,$\Delta\theta_m$ 与 $\Delta\theta_c$ 的关系为

$$\Delta\theta_m = \Delta\theta_c + \frac{V_g f'''}{2f''} \tag{6.81}$$

式中 V_g 为仪器的几何因素所产生的平均标准偏差 $V_g = \frac{\int(\theta-\theta_c)^2 I(\theta)\mathrm{d}\theta}{\int I(\theta)\mathrm{d}\theta}$,其表达式将在下面讨论各种几何因素的影响时,分别加以叙述. f''和f'''分别为当 $\Delta\theta_m=0$ 时,理想衍射函数的二级和三级导数.

在衍射线峰形分布已经测得的情况下,用下列表达式表示二级近似的修正项更为方便,即

$$\frac{V_g f'''}{2f''} \approx \frac{T_{1\delta}-T_{2\delta}}{T_{1\delta}+T_{2\delta}} \cdot \frac{V_g}{\delta}$$

$$\approx \frac{3}{2}\left(\frac{C_{1\delta} - C_{2\delta}}{C_{1\delta} + C_{2\delta}}\right) \cdot \frac{V_g}{\delta} \tag{6.82}$$

式中 $T_{1\delta}$,$T_{2\delta}$分别为偏离衍射线峰值位置 $\pm\delta$ 处的斜率. $C_{1\delta}$,$C_{2\delta}$分别为偏离衍射线峰值位置 $\pm\delta$ 处的衍射强度.

1. 平面试样表面偏离聚焦圆

(1) 由于 X 射线在水平方向存在发射度,有如下两种情况:

(i) 试样表面全部被入射线辐射,衍射线重心位置偏离为

$$\Delta\theta_c = -\frac{l_p^2 \sin 2\theta}{24R^2} \tag{6.83}$$

平方标准偏差

$$V_g = \frac{l_p^4 \sin^2 2\theta}{720R^4} \tag{6.84}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = -\cot\theta\,\Delta\theta = \frac{l_p^2}{12R^2}\cos^2\theta \tag{6.85}$$

(ii) 试样表面被入射线照射的宽度小于试样的宽度

$$\Delta\theta_c = -\frac{\gamma^2 \cot\theta}{12} \tag{6.86}$$

$$V_g = \frac{\gamma^4 \cot^2\theta}{180} \tag{6.87}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\gamma^2}{12}\cot^2\theta \tag{6.88}$$

式中 l_p 为样品被辐照部分的宽度,R 为测角仪半径,γ 为入射线水平方向的发散度.

(2)试样表面偏离测角仪零点 $\alpha \neq 0$,$\alpha = \left(\frac{\psi}{2} - \varepsilon\right)$,其中 ψ 为探测器转动的角度,ε 为入射 X 射线与样品表面的夹角. 如果样品被辐照面积的重心在测角仪的转动轴上,则$\Delta\theta_c = 0$,有

$$V_g = \frac{\gamma^2 \cos^2\theta \sin^2\alpha}{R\sin^2(\theta \mp \alpha)} \tag{6.89}$$

(3)当试样表面与测角仪转轴发生倾斜,其倾斜度为 ω,如果试样被辐照面积的重心在试样的赤道线上,则 $\Delta\theta_c = 0$,有

$$V_g = \frac{h^2 \tan^2\omega \cos^2\theta}{48R^2} \tag{6.90}$$

式中 h 为 X 射线源线焦点的半高度.

2. X 射线穿透试样　由于试样对 X 射线不是全吸收,入射 X 射线将穿透试样,而引起试样实际表面偏离聚焦圆. 对于试样的不同吸收有如下三种情况:

(1)无限厚的试样,入射 X 射线没穿透整个试样

$$\Delta\theta_c = -\frac{\sin 2\theta}{4\mu R} \tag{6.91}$$

$$V_g = \frac{\sin^2 2\theta}{16\mu^2 R^2} \tag{6.92}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2\mu R}\cos^2\theta \tag{6.93}$$

(2)有限厚度的试样,入射 X 射线穿透过试样

$$\Delta\theta_c = -\frac{\sin 2\theta}{4\mu R} + \frac{t\cos\theta}{\left[\exp\left(\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right) - 1\right]R} \tag{6.94}$$

$$V_g = \left(\frac{\sin^2 2\theta}{16\mu R}\right) - \frac{t^2\cos^2\theta\exp\left(\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right)}{R^2\left[\exp\left(\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right)\right]^2} \tag{6.95}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{2\mu R}\cos^2\theta - \frac{t\cos\theta \cdot \cot\theta}{\left[\exp\left(\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right) - 1\right]R} \tag{6.96}$$

(3)当试样很薄时,对 X 射线的吸收可忽略,即 $\mu = 0$ 的情况

$$\Delta\theta_c = -\frac{t\cos\theta}{2R} \tag{6.97}$$

$$V_g = \frac{t^2\cos^2\theta}{12R^2} \tag{6.98}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{t}{2R}\cos\theta\cot\theta \tag{6.99}$$

式中 μ 为试样的线吸收系数,t 为试样的厚度.

3. 试样表面偏离测角仪转轴　试样表面偏离测角仪的转轴,如其偏离量为 s 时

$$\Delta\theta_c = \pm\frac{s\cos\theta}{R} \tag{6.100}$$

$$V_g = 0$$

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{s}{R}\cos\theta\cot\theta \tag{6.101}$$

式中(±)号表示衍射角偏差可正可负,(−)号表示衍射角负偏离,(+)表示衍射角正偏离.

4. 探测器零点位置有偏差　探测器的零点位置不准确,其衍射角的偏差为常数,可能正偏差,也可能负偏差. 可通过精确修正点阵常数计算零点的漂移,或低角度衍射线双向扫描,或基于线对法对零点原漂移的修正[29]

5. 探测器窗口的宽度　即接收狭缝存在一定宽度 b_c,将会引起衍射峰形状的

改变. 它对衍射线重心 θ_c 不发生影响,但对峰值略有影响

$$V_g = \frac{b_c^2}{48R^2} \tag{6.102}$$

6. X 射线源的宽度　X 射线源焦点投影宽度,与接收光栏宽度一样,只影响衍射角的峰值 θ_m 位置,对 θ_c 不发生影响. 如焦点投影半宽度为 b_f^2,则

$$V_g = \frac{b_f^2}{5.57R^2} \tag{6.103}$$

7. 试样与探测器的1∶2 比的定位不正确　但如果试样辐照面积的重心在试样转动轴的中心时,则不影响衍射线重心的位置 θ_c,但对峰值 θ_m 有影响. 如果1∶2 比的定位偏差角为 β,则

$$V_g = \frac{1}{12}\gamma^2\beta^2\cos^2\theta \tag{6.104}$$

8. 由入射线和反射线在垂直方向的发散度,而使得衍射线发生偏离

(1)如果 X 射线源焦点在垂直方向的高度 $f=2h$ 和接收光栏的高度 g 比试样被辐照的高度 p 小得很多的情况下,则

$$\Delta\theta_c = h^2\cot\theta/6R^2 \tag{6.105}$$

$$V_g = h^4\cot^2\theta/45R^2 \tag{6.106}$$

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{h^2}{6R^2}\cot^2\theta \tag{6.107}$$

(2)当 X 射线源焦点的高度 f,试样被辐照高度 p,接收光栏高度 g 三者相等时,即 $f=p=g=2h$. 其衍射线的重心 θ_c 的偏差

$$\Delta\theta_c = \frac{h^2}{6R^2}[Q_1(q)\cot2\theta + Q_2(q)\csc2\theta] \tag{6.108}$$

$$V_g = \frac{h^4}{R^4}(a'\cot^2 2\theta + b'\cot2\theta\csc2\theta + c'\csc^2 2\theta) \tag{6.109}$$

其中 a',b',c' 为常数.

$$\begin{aligned}\frac{\Delta d}{d} &= -\frac{h^2}{6R^2}[Q_1(q)\cot2\theta + Q_2(q)\csc2\theta]\cot\theta \\ &= \frac{h^2}{6R^2}\left[Q_1(q) - \frac{Q_1(q)+Q_2(q)}{2\sin^2\theta}\right]\end{aligned} \tag{6.110}$$

(i) 当没有梭拉狭缝时,则式(6.108)中 Q 函数和式(6.109)中的常数分别为

$$Q_1(q) = 2,\qquad Q_2(q) = 1,$$

$$a' = 0.089,\ b' = 0.156,\ c' = 0.106$$

(ii) 单梭拉狭缝时,式(6.108)中的 $Q_1(q)$,$Q_2(q)$ 函数为

q 很小，则

$$Q_1(q)=1,\qquad Q_2=0$$

$q<2$，　则

$$Q_1(q)=(1-q/3+3q^2/8-q^3/10)/(1-q/6)$$
$$Q_2(q)=(q^2/4-3q^3/40)/(1-q/6)$$

$q>2$，　则

$$Q_1(q)=(2-29/15q)\Big/\left(1-\frac{2}{3q}\right)$$

$$Q_2(q)=(1-6/5q)\Big/\left(1-\frac{2}{3q}\right)$$

式(6.109)中的常数，对于单梭拉狭缝，a'，b'，c'随 q 值的减小而减小．当 $q=2$ 时，将分别为：$a'=0.058$，$b'=0.083$，$c'=0.062$.

(iii) 当双梭拉狭缝，q 很小时，有

$$\Delta\theta_c=-\frac{1}{12}\Delta^2\cot 2\theta \tag{6.111}$$

$$V_g=\frac{1}{1440}\Delta^4(10+17\cot^2 2\theta) \tag{6.112}$$

$$\frac{\Delta d}{d}=\frac{1}{24}\Delta^2(\cot^2\theta-1) \tag{6.113}$$

当 $q=2$，在双梭拉狭缝情况下，式(6.109)中的常数分别为：$a'=0.037$，$b'=0.050$，$c'=0.043$，并随 q 值的增加而加大.

上述式中 $q=\frac{\Delta\cdot R}{h}$，$\Delta$ 为梭拉狭缝的张角，定义为梭拉狭缝片间距离与梭拉狭缝长度的比值.

图6.15是在三种情况下 Q_1 与 Q_2 随 q 值的变化曲线．图6.16是在三种情况下衍射曲线重心偏离 $\Delta 2\theta_c$ 随衍射角 2θ 的变化．当 q 值变化时，曲线的形状仍然相同，只是 $\Delta\theta_c$ 值不同而已.

从图6.16可见，当不用梭拉狭缝时，在 $2\theta\approx120°$，$\Delta\theta_c=0$．在用梭拉狭缝的情况下，对于不同的实验条件，2θ 在 $90°\sim110°$ 范围，$\Delta\theta_c\approx0$．随着梭拉狭缝的应用和 q 值的减小，不但 $\Delta\theta_c$ 值下降，而且还可以提高测试的信噪比．但是应用张角很小的梭拉狭缝，将大大降低记录强度．所以应该根据点阵常数测量精确度的要求和仪器的具体情况，选择一个比较合理的梭拉狭缝的张角数值，通常选择 $q=1\sim2$.

以上讨论了布拉格-布伦塔诺型衍射仪一系列几何因素所产生的衍射角重心 θ_c 的偏离，为便于比较各种因素的影响和消除误差的外推函数，现将其综合在表6.5中．从表6.5可见，除了入射线和反射线垂直方向发散度的影响不能靠外推法完全消除外，其他几何因素所产生的偏差，可根据误差产生的主要原因，选择适当

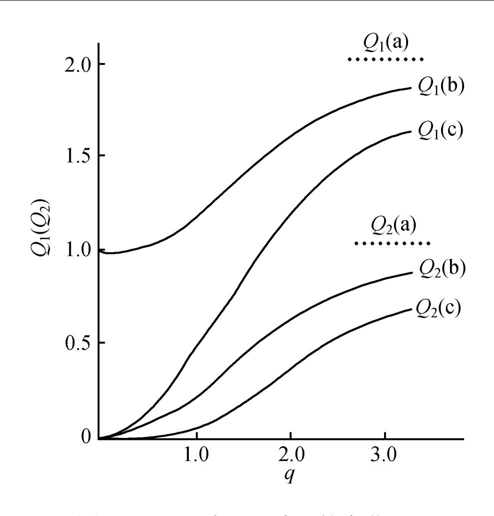


图 6.15　Q_1 与 Q_2 随 q 的变化

（a）没有梭拉狭缝；（b）单梭拉狭缝；（c）双梭拉狭缝

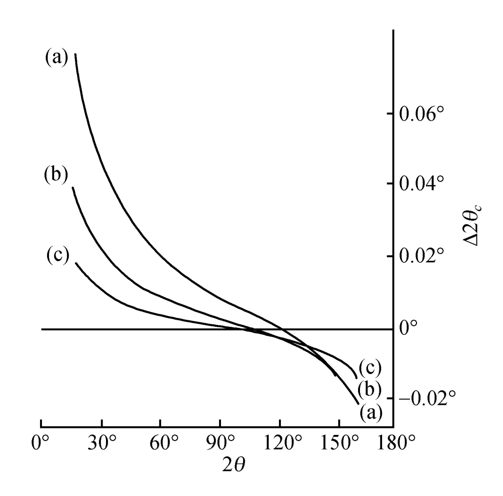


图 6.16　垂直方向发散度产生的衍射重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化

（a）没有梭拉狭缝；（b）单梭拉狭缝、（c）双梭拉狭缝：$q=4/3$，$h=5\text{mm}$，$R=170\text{mm}$

的外推函数，例如 $\cos^2\theta$，$\cos\theta\cot\theta$ 或 $\cot^2\theta$ 等，外推到 $\theta=90°$ 加以消除.

6.5.2　产生误差的物理因素

物理因素所产生的系统误差有洛伦兹极化因素，入射线的光谱色散，入射线通过滤波片后光谱分布的变化，X 射线通过试样的折射率等. 物理因素对衍射线所产生的偏差见表 6.6.

表 6.5　布拉格-布伦塔诺型衍射仪几何因素所产生的衍射角偏离及外推函数

误差产生的原因			衍射线重心位置偏离 $\Delta\theta_c$	外推函数
样品表面偏离聚焦圆	X 射线源在水平方向的发散度	试样表面全部被入射线辐照	$-\frac{l_p^2\sin2\theta}{24R^2}$	$\cos^2\theta$
		试样表面被入射线照射的宽度小于试样的宽度	$-\frac{\gamma^2\cot\theta}{12}$	$\cot^2\theta$
	试样表面偏离测角仪零点 $\alpha\neq0$(如果样品被辐照面积的重心在测角仪的转动轴上)		0	—
	试样表面与测角仪转轴发生倾斜 $\omega\neq0$(如果试样被辐照面积的重心在试样的赤道线上)		0	—
试样平面偏离测角仪的转轴			$\pm\frac{s\cos\theta}{R}$	$\cos\theta\cdot\cot\theta$
试样与探测器的 1:2 比的定位偏差角 β(试样辐照面重心与转动轴中心重合)			0	—
入射线与反射线在垂直方向的发散度	假设 X 射线源焦点的高度 f,样品被辐照的高度 p,接收光栏的高度 g 均相等 $f=p=g=2h$		$\frac{h^2}{6R^2}[Q_1(q)\cot2\theta+Q_2(q)\csc2\theta]$ $q=\frac{\Delta\cdot R}{h}$ Δ 为梭拉狭缝的张角 $\Delta=D/l$	$Q_1(\cot^2\theta-1)+\frac{Q_2}{\sin^2\theta}$
	$p>>f,g$		$\frac{h^2\cot\theta}{6R^2}$	$\cot^2\theta$
探测器的零点位置不准确			±常数	$\cot\theta$
探测器窗口(接收狭缝)宽度			0	—
X 射线源焦点投影宽度			0	—
试样对 X 射线的吸收	无限厚的试样(X 射线没穿透整个试样)		$-\frac{\sin2\theta}{4\mu R}$	$\cos^2\theta$
	有限厚度的试样		$-\frac{\sin2\theta}{4\mu R}+\frac{t\cos\theta}{\left[\exp\left(\frac{2\mu t}{\sin\theta}\right)-1\right]R}$	$-k_1\cos^2\theta+k_2\cos\theta\cot\theta$
	试样对 X 射线吸收可忽略 $\mu\approx0$		$-\frac{t\cos\theta}{2R}$	$\cos\theta\cdot\cot\theta$

注:l_p 为样品被照射部分的宽度,R 为测角仪半径,γ 为入射线水平方向发散度,s 为样品表面偏离测角仪轴的数值,$\alpha=(\psi/2)-\varepsilon$,ψ 为探测器旋转角度,ε 为入射线与样品表面夹角,h 为 X 射线源线焦点高度 f 的一半,D 为梭拉缝片间距离,l 为梭拉狭缝长度,μ 为试样的线吸收系数,t 为试样的厚度,(-) 号表示衍射角偏小,(±) 取决于仪器偏差方向.

表 6.6　物理因素所产生的衍射角偏离[4,7,8,30]

误差产生的物理原因		衍射线重心偏离 $\Delta\theta_c$	衍射线峰值偏离 $\Delta\theta_m$
洛伦兹偏振因数的影响	单线	$1.43\frac{W_\lambda^2}{\lambda_c^2}\tan^2\theta_c\left[\tan\theta_c+\frac{8\cot2\theta}{1+\cos^2 2\theta}\right]$	$0.18\frac{W_\lambda^2}{\lambda_m^2}\tan^2\theta_m\left(\tan\theta_m+\frac{8\cot2\theta}{1+\cos^2 2\theta}\right)$
	α_1 与 α_2 双线	$\tan^2\theta_c+\left[\tan\theta_c+\frac{8\cot2\theta}{1+\cos^2 2\theta}\right]\cdot\left[\frac{1.43c}{1+c}\cdot\frac{W_{\alpha1}^2}{\lambda_c^2}+\frac{1.43}{1+c}\cdot\frac{W_{\alpha2}^2}{\lambda_c^2}+\frac{c}{(1+c)^2}\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_c}\right)^2\right]$	—
光谱色散的影响	单线	$-0.715\frac{W_\lambda^2}{\lambda_c^2}\tan^3\theta_c$	—
	α_1 与 α_2 双线	$-\frac{1}{2}\tan^3\theta+\left[\frac{1.43c}{1+c}\cdot\frac{W_{\alpha1}^2}{\lambda_c^2}+\frac{1.43}{1+c}\frac{W_{\alpha2}^2}{\lambda_c^2}+\frac{c}{(1+c)^2}\cdot\left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_c}\right)^2\right]$	—
X 射线通过滤波片后光谱分布的变化		$\frac{4.29\mu(\lambda_c)tW_\lambda^2}{\lambda_c^2}\tan\theta_c$	$\frac{0.4\mu(\lambda_m)tW_\lambda^2}{\lambda_m^2}\tan\theta_m$
X 射线的折射率		$a_{\mathrm{cor}}=a_{\mathrm{obs}}(1+\Delta n),\qquad \Delta n=2.71\times10^{-6}\lambda^2\rho\frac{\sum Z}{\sum A}$	

注：λ_c，λ_m 为相应于谱线重心和峰值的波长；c 为双线 α_1 与 α_2 积分强度比；W_λ 为谱线半宽度，见参考文献[4,31]的附录；$\mu(\lambda_c)$ 为当 $\lambda=\lambda_c$ 时滤波片线吸收系数，$\Delta\lambda=\lambda_{c\alpha2}-\lambda_{c\alpha1}$；$t$ 为滤波片厚度；Δn 为折射率校正项；ρ 为样品密度；$\sum Z$ 为单胞中全部原子的原子序总和；$\sum A$ 为单胞中全部原子的原子量总和.

从表 6.6 可以看出，物理因素所产生的偏差与几何因素不同，其偏差 $\Delta\theta$ 随衍射角的增加而加大，洛伦兹偏振因数，X 射线的色散，X 射线通过滤波片后光谱分布的改变以及 X 射线的折射等物理因素是无法通过衍射角外推到 90°而加以消除的. 在一般情况下，X 射线通过滤波片后，光谱分布的改变所引起的衍射角 θ 的偏离可以略而不计. 晶体对 X 射线的折射率只有当点阵常数测量的精确度高于 10^{-5} 时，才需要通过计算加以校正. 对于 Cu$K\alpha$，Cu$K\beta$，洛伦兹偏振因数和 X 射线的色散对衍射线重心位置的影响见图 6.17 与图 6.18. 对于其他波长，其变化的趋势都是相同的，其影响大小取决于入射谱线半高宽度和波长. 由于洛伦兹偏振因数与 X 射线的色散所产生的 $\Delta\theta_c$ 随衍射角增大而增加，在 $\theta<70°$ 范围，$\Delta\theta_c$ 是很小的. 当 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 衍射线不能分开的情况下，由于 Cu$K\beta$ 辐射的谱线半高宽小，为减小洛伦兹偏振与 X 射线色散等因素所产生的衍射角偏离 $\Delta\theta$，对于精确的点阵常数测量以 Cu$K\beta$ 辐射为宜.

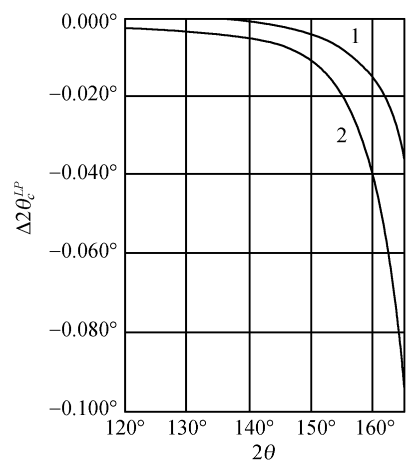


图 6.17　洛伦兹极化因数产生的衍射线重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化

1. Cu$K\beta$ 辐射；2. Cu$K\alpha$ 辐射

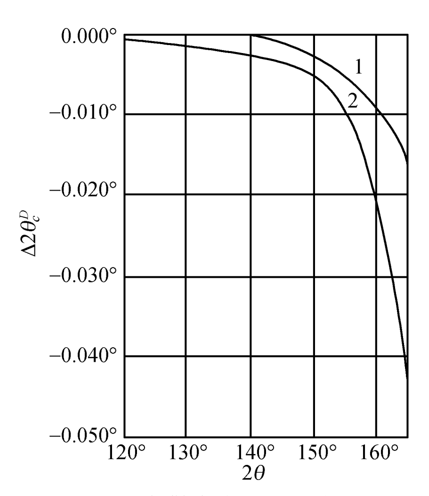


图 6.18　色散产生的衍射线重心偏离 $\Delta(2\theta_c)$ 随 2θ 的变化

1. Cu$K\beta$ 辐射；2. Cu$K\alpha$ 辐射

6.5.3　测试系统的滞后性

测试系统的滞后性主要是记录系统时间常数太长或/和探测器转速太快，以及测角仪齿轮传动系统存在间隙所造成的，在 6.2.5 节已作了叙述，它可通过测角仪正旋转和反旋转所得结果取平均值或阶梯扫描逐点测量以消除其滞后性.

从以上对用布拉格-布伦塔诺型衍射仪所产生的衍射线畸变的分析中可以看出，从处理消除误差的角度，存在着四种不同类型的误差，第一类是可以通过衍射角外推到 90°加以消除的，如试样平面偏离聚焦圆或测角仪的转轴，试样对入射 X 射线的吸收，探测器零点位置不准确等原因产生的误差. 第二类是无法通过外推到 $\theta=90°$ 加以消除的误差，如洛伦兹极化因数，X 射线光谱色散，入射线通过滤波片后光谱分布的改变，以及试样对 X 射线的折射率等，只能靠计算法加以修正. 第三类误差是可以通过实验的方法加以消除的，如测试系统的滞后性. 第四类误差是可以用外推法消除一部分，剩余部分靠计算法加以校正. 例如入射线与反射线在垂直方向的发散度.

§6.6　晶体点阵常数的精确测定

为了消除影响晶体点阵常数精确测量的各种系统误差，历来就有两种主要的途径，一种是改善实验技术，如在照相装置等实验设备方面进行精密设计和加工，严格实验条件，使实验条件尽量达到理想的程度，从而消除系统误差. 另一种途径是探讨系统误差产生的原因，及所出现的规律，通过数学处理加以消除. 通常两种

途径结合起来是比较合理的,因为从改善实验条件要做到完全消除系统误差,事实上是不可能的,但它是获得准确结果的基础. 对于没有完全消除的部分误差,可以通过数学分析和处理的办法加以消除. 同时还可以通过分析某种实际情况和产生误差的主要原因,有针对性地改善实验技术,以消除或减小误差.

6.6.1 改善实验条件

1. 德拜-谢乐照相法 对于德拜-谢乐照相法,如下几个方面实验技术得到有效的改进[1,32,33],在一般情况下其精确度可达 5×10^{-5}.

(1) 设计精密度很高的反对称型德拜-谢乐照相机,准确测定在该实验条件下照片所相应的照相机的有效半径,以消除照片在处理过程中的均匀伸缩以及照相机半径不准确所产生的误差.

(2) 精确加工照相机,使样品的转动轴与装照相底片的圆柱面中心轴相重合. 加工照相机的圆柱面和加工样品转动轴应在同一次加工过程中完成,以保证两者的同心度. 严格仔细调整试样轴到照相机中心位置,以消除或减小试样的偏心误差. 为了保证试样的主轴与圆柱面平行,在水平放置相机时,用头发丝铅垂试样.

(3) 采用孔径尽可能小而长的入射光栏,圆孔光栏直径不超过 1mm,以减小 X 射线发散度所造成的角偏差.

(4) 为减小试样吸收而引起衍射线位置的偏离,尽可能地减小试样的直径,使其不超过 0.2mm. 用低吸收系数的直径不超过 0.1mm 的非晶态丝作为试样的载体,并尽可能地利用吸收小的高角度衍射线计算点阵常数.

(5) 使用大直径的德拜-谢乐照相机和高精度的比长仪. 例如用直径为 114.6mm 或更大的反对称型照相机,以及使用精确度高于 0.01mm 的比长仪. 但如果能够提高衍射线测量的精确度,则可降低照相机的直径.

(6) 为确保能够获得敏锐的粉末衍射线,除试样的适当处理,如消除应力以及合适的颗粒度和结晶度等外,还必须保证照相过程温度是恒定的. 因为固体的膨胀系数一般为 $4\times10^{-6}\sim7\times10^{-6}/℃$,温度的变化会引起试样点阵常数的变化,温度波动而使得衍射线变宽. 在照相过程中,不但要控制温度的恒定,同时还要知道是在什么温度下收集数据的,以便给出精确的点阵常数,与其他作者所得结果进行比较. 因此,必须有效控制试样照相温度到 ±0.1℃ 或更好的恒温. 斯特兰马尼斯(Stranmanis)等设计了一些恒温装置,用空气或水作为恒温介质[32].

(7) 由于点阵常数的相对测量误差是衍射角的函数,$\frac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta$. 对于同一的角误差 $\Delta\theta$,$\frac{\Delta d}{d}$值将随着衍射角 θ 的增大而减小. 斯特兰马尼斯技术很重要的一点是选择适当的辐射波长,不加滤波片,或使用多辐射的合金靶材,以获得尽可

能多的衍射角 $\theta > 80°$ 的高质量的衍射线.

(8)为确保衍射照片的有效半径的准确性. 在处理照片(包括显影、定影、冲洗等)的过程中,要防止衍射照片的不均匀拉伸和收缩,这就要求严格显影、定影、冲洗条件. 底片必须在暗房中阴干,在没有完全阴干以前,不能拿出暗房,以免造成不均匀的伸缩. 由于胶片的膨胀系数较大,在测量照片的过程中,温度不要发生太大的变化,最好在恒温室中测量,以防止照片长度的变化.

(9)准确测量衍射线在照片上的位置,要使用精确的比长仪. 放大倍数不宜太大,一般为 2 倍左右,所测量的衍射线位置必须是赤道线.

(10)照相机对光时,必须使入射的 X 射线与样品转动轴相互垂直. 如果不垂直,对于矩形光栏,则衍射线在照片上下两部分不对称. 如果入射的 X 射线与样品的转动轴呈 $90° \pm \gamma$ 时,则 $\tan 2\theta_{cor} = \tan 2\theta_{obs} \cdot \cos\gamma$. 由于 γ 角难以确定,这个偏差是难以校正的.

Huber 广角吉尼尔(Guinier)单色聚焦照相机,可收集 $\theta = 1° \sim 89°$ 范围的衍射线,采用对称背反射装置,收集的衍射线角范围为 $58° \sim 89°$,经过适当的调节可获得严格的 $K\alpha_1$ 单色辐射,这不但给衍射线的解析、衍射角的准确测量带来方便,同时还给出衍射线对应的准确波长. 由于 $\Delta d/d = -\cot\theta \cdot \Delta\theta$,在衍射线位置测量准确度相同的情况下,衍射线的角度愈高,则面间距 d 的相对误差愈小. 因此广角吉尼尔单色聚焦照相机测量晶体点阵常数可达到很高的准确度.

由于底片在显影、定影、冲洗的温度和时间的不同,底片的长度将发生明显变化,为测得衍射线的准确的 θ 值,可加入标准物质作内标,修正衍射线位置. 然而内标物质的衍射线有时与待测物质的衍射线相重叠,而且由于内标的存在,将导致试样衍射强度的降低,给测量工作带来困难. STOE 公司生产的广角吉尼尔照相机从改进设备条件方面加以改善,在底片盒的上下部,每隔 5°刻有角度参考线,用以校正衍射线的位置.

参考文献[34]中曾使用不带角度参考线的广角吉尼尔照相机,精确测量钆镓石榴石的点阵常数. 照相机的刀边角度用 Si 标准试样标定,用分析纯的 NaCl 校验,测得 NaCl 在室温的点阵常数为 5.63920 ± 0.00015Å,文献中通常采用 NaCl 是阵常数 $5.63919 \sim 5.63946$Å,与用衍射仪法(下一节)测得的点阵常数 5.63927 ± 0.00012Å 相当一致. 说明照相机的刀边常数是准确的. 在衍射角大于 64°得到钆镓石榴石 $Gd_3Ga_5O_{12}$(GGG)四条清晰的衍射线,其相应的面指数 $h^2 + k^2 + l^2 = 212$, 216, 244, 248. 测定了 18℃ GGG 单晶体头部和尾部的点阵常数分别为 12.3824Å 和 12.3822Å. 说明 GGG 晶体是同成分熔化. 掺 Ca^{2+} 和 Zr^{4+} 的 GGG 晶体和剩料的点阵常数分别为 12.4154Å 和 12.4235Å. Ca^{2+} 的离子半径与 Gd^{3+} 的离子半径相近(六配位分别为 1.00Å 和 0.938Å). Zr^{4+} 的离子半径(0.72Å)比 Gd^{3+} 的离子半径小,比 Ga^{3+} 的离子半径(0.62Å)大. 掺杂 Ca^{2+}, Zr^{4+} 的 GGG 晶体的点阵常数比纯

GGG 的大，表明 Ca^{2+} 替代 Gd^{3+}，为保持晶体的电荷电平衡，等量的 Zr^{4+} 替代 Ga^{3+}，形成固溶体. 剩料的点阵常数大于晶体，表明 Ca^{2+}，Zr^{4+} 在掺杂固溶体中的分凝系数小于 1.

2. 德拜-谢乐型衍射仪　德拜-谢乐型衍射仪用于点阵常数的精确测定，有关实验技术的改善，除了上一节照相法中只涉及与照相胶片有关的(1)，(5)，(8)等项外，其他各项改善实验技术的措施也都适用于德拜-谢乐型衍射仪. 此外还应该精密加工测角仪，以确保测角仪有效半径的准确性和在整个圆周半径的相等性(即圆周完全呈圆形)，以及转动齿轮的无缝隙和不均匀磨损.

3. 布拉格-布伦塔诺型衍射仪法　关于布拉格-布伦塔诺型衍射仪衍射线的系统误差与衍射角的关系，在§6.5 已讨论过，它们分别与不同的函数，例如 $\cos\theta$，$\cot\theta$，$\tan\theta$，$\tan^3\theta$ 等有关，无法用一种函数外推加以消除. 此外，衍射仪的固有误差也应给予特别的重视，例如齿轮传动装置不完善，齿轮的不均匀磨损和油膜的变化，以及其圆周不完全圆形，呈轻微的椭圆性，1∶2 连动机构不准确等都可能引起难以校正的误差. 因此，采用衍射仪法精确测量点阵常数时，改善实验技术和对仪器进行严格的校准，尽可能地通过实验技术的改进来减小系统误差就显得十分重要.

随着精密加工工业的发展和高功率 X 射线源的应用，测角仪加工的高精度和使用小张角的双梭拉狭缝，可以降低由于仪器的几何因素所引起的偏差 $\Delta\theta_c$ 或 $\Delta\theta_m$. 如试样表面不偏离聚焦圆，水平方向发散度用 1°狭缝时，$\Delta\theta_c \approx \Delta\theta_m < 0.001°$. 试样表面偏离测角仪的转轴如为 10μm 时，则 $\Delta\theta_c \approx \Delta\theta_m < 0.001°$. 入射线与反射线在垂直方向的发散度，当用双梭拉狭缝，$q \leqslant 1$ 时，2θ 在 60° ~ 140°范围，$\Delta\theta_c$ 或 $\Delta\theta_m$ 也不会超过 0.001°. 探测器的零点位置可准确调整，或通过用 Si 薄膜试样双向扫描测量衍射线的对称位置加以校正，同时这一误差在实际工作(当处理数据时)中是容易发现的，因为它与 $\cot\theta$ 呈线性关系.

物理因素引起衍射线的畸变，给点阵常数测量带来的误差，是无法应用外推法加以消除的. 同时，它对衍射线峰值位置的影响 $\Delta\theta_m$ 远比对重心位置影响 $\Delta\theta_c$ 小得多，当衍射角 θ 小于 70°时，$\Delta\theta_m$ 仅为 10^{-4} 量级，可以不加修正.

综上分析，余下的只有 X 射线对试样的穿透使试样表面偏离聚焦圆所产生的误差. 如用足够强的 X 射线发生器，仅测量点阵常数，不考虑衍射强度，用薄膜试样，在衍射角 θ 为 50° ~ 70°范围，收集衍射线峰值位置 θ_m，当试样厚度小于 40μm 时，则 $\Delta\theta_m$ 不大于 0.002°，这与常用的测角仪测量结果的精确度 $\Delta(2\theta) = 0.005°$ 相当，因而可以不加任何校正，点阵常数测量的精确度就取决于测角仪的准确度和对衍射峰位置的判读，其精确度有可能达到 3×10^{-5}.

以 NaCl 和 YAG∶Nd 晶体点阵常数测定为例[16]，首先晶体经粉碎后，通过 325 目筛. 将玻璃胶纸或涂有加拿大胶的聚酯薄膜贴在样品架上，使胶面与测角仪样品架的基准面重合，而后在其上粘一薄层试样细粉，其厚度小于 40μm. 因而由于

X 射线对试样的穿透而引起样品表面偏离测角仪转动轴,所产生的误差就可以略而不计. 用转动靶 RU-1000 X 射线源,使用功率为 40kV,300mA. Cu$K\alpha$ 辐射,Ni 滤波片,所用的测角仪是半径为 335mm 的 SG-9R 型,测角仪的零点经仔细调整,并用 Si 薄膜样品经 ±θ 校验衍射仪零点. 狭缝系统为 1°,1°,0. 3mm,双梭拉狭缝,$q\approx\frac{4}{3}$. 在 2θ 为 110° ~140°(SG-9R 型测角仪在 RU-1000 上使用时的最高记录角度)范围内记录相应于 Cu$K\alpha_1$ 和 Cu$K\alpha_2$ 的衍射线(其波长分别为 1. 54051Å 与 1. 54433Å). 用闪烁计数器,阶梯扫描,每步 2θ 为 0. 01°,每次记录 10s 或 20s,衍射角取峰值位置,每个样品进行二次实验,其衍射角 $2\theta_m$ 符合程度在 ±0. 005°以内,所得结果分别列于表 6. 7 和表 6. 8.

表 6. 7　NaCl 在 25℃的点阵常数

$h^2+k^2+l^2$	辐射	$2\theta_m$/(°)	a/Å
44	Cu$K\alpha_2$	130.530	5.63936
	Cu$K\alpha_1$	129.930	5.63909
40	Cu$K\alpha_2$	119.992	5.63932
	Cu$K\alpha_1$	119.502	5.63935
36	Cu$K\alpha_2$	110.478	5.63941
	Cu$K\alpha_1$	110.080	5.63909

表 6. 8　$Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$的点阵常数[1)]

$h^2+k^2+l^2$	辐射 \ 成分/%	x=0, 28.5℃		x=0.55, 26.5℃		x=1.47, 26.0℃		x=1.97, 26.8℃	
		$2\theta_m$/(°)	a/Å	$2\theta_m$/(°)	a/Å	$2\theta_m$/(°)	a/Å	$2\theta_m$/(°)	a/Å
212	Cu$K\alpha_2$	138.848	12.0090	138.820	12.0101	138.802	12.0108	138.742	12.0132
	Cu$K\alpha_1$	138.092	12.0093	138.064	12.0104	138.050	12.0110	137.992	12.0131
208	Cu$K\alpha_2$	136.044	12.0090	136.024	12.0099	136.000	12.0109	135.960	12.0126
	Cu$K\alpha_1$	135.342	12.0092	135.316	12.0104	135.300	12.0111	135.254	12.0131
206	Cu$K\alpha_2$	134.698	12.0089	134.664	12.0104	134.646	12.0112	134.596	12.0134
	Cu$K\alpha_1$	134.022	12.0090	133.986	12.0106	133.964	12.0116	133.920	12.0135
200	Cu$K\alpha_2$	130.824	12.0090	130.792	12.0105	130.810	12.0097	130.738	12.0131
	Cu$K\alpha_1$	130.210	12.0089	130.176	12.0106	130.160	12.0113	130.118	12.0134
198	Cu$K\alpha_2$	129.586	12.0089	129.550	12.0106	129.550	12.0106	129.492	12.0135
	Cu$K\alpha_1$	128.982	12.0091	128.950	12.0107	128.940	12.0112	128.892	12.0136
192	Cu$K\alpha_2$	125.992	12.0087	125.976	12.0095	125.950	12.0109	125.912	12.0130
	Cu$K\alpha_1$	125.438	12.0087	125.414	12.0100	125.392	12.0112	125.352	12.0134
点阵常数平均值/Å		12.0090 ±0.0001		12.0103 ±0.0003		12.0110 ±0.0003		12.0132 ±0.0002	
经折射率校正后,20℃的点阵常数/Å		12.0084 ±0.0001		12.0099 ±0.0003		12.0107 ±0.0003		12.0128 ±0.0002	

1)膨胀系数取 7×10^{-6}/℃. YAG:Nd 晶体的化学成分经化学分析测定.

表6.7列出的是NaCl根据不同晶面求得的点阵常数,取算术平均值5.63927 ±0.00012Å,经折射率校正后为5.63931 ±0.00012Å. 这与通常文献上采用的NaCl点阵常数5.63919~5.63946Å是十分一致的. 从表6.8也可以看到,含不同Nd量的YAG晶体在不同的衍射角位置不加修正所求得的点阵常数与平均值的平均偏差不超过±0.0003Å,即相对误差为$\pm 3\times10^{-5}$,同时是无规则的偏离. 这与衍射仪测量衍射峰值偶然误差$\Delta(2\theta)\approx0.005°$相一致. 这说明在这种情况下,系统误差是可以略而不计. 这种方法十分简便,而点阵常数的测量仍可达到较高的准确度.

从表6.8的$Y_{3(1-x)}Nd_{3x}Al_5O_{12}$(YAG:Nd)点阵常数随成分的变化,用最小二乘方法拟合求得YAG:Nd晶体点阵常数a与Nd含量的关系$x=500(a-12.00847)$Å. 化学成分是经过化学分析确定的,其准确度为5%. 每增加1at% Nd^{3+},点阵常数增加0.0020Å. 可以应用这个结果,在不损坏YAG:Nd激光晶体的情况下,测定YAG:Nd晶体中的Nd^{3+}含量.

6.6.2　内标法

内标法是用点阵常数已知的标准物质与待测物质以适当的比例均匀混合,做成样品,拍摄X射线粉末衍射照片或用衍射仪收集衍射图谱. 照片或图谱上将出现两套衍射花样,一套是属于标准物质的衍射线,另一套是属于待测物质的衍射线. 标准物质与待测试样是在完全相同的条件下进行实验,待测试样与标准物质产生的误差是相同的. 因此就可以用标准物质的$\Delta\sin^2\theta$(或Δd,$\Delta\theta$等)与衍射角θ的某种函数$f(\theta)$关系图,来校正待测试样的$\sin^2\theta$值(或d,θ等). 作图法的优点在于它可以将某些由于偶然因素而异常偏离的衍射线加以摒弃. 另一种方法是从标准物质的偏差求得该照相条件下标准试样的偏心、吸收等流移常数来校正待测试样衍射线位置,这种方法便于用计算机程序进行校正.

内标法比较适用于校正未知晶体结构的衍射线位置,也适用于对称性较低的已知晶体结构试样衍射线位置的校正. 对于高对称性(特别是立方晶系)的已知晶体结构的试样,由于衍射线面指数的标定比较确定. 用以下介绍的图解法和科恩(Cohen)最小二乘方法求解精确的点阵常数比内标法优越.

内标法对标准样品的要求是:标准物质的点阵常数要准确知道;衍射线分布均匀;容易获得纯物质,易磨成细粉,使标准物质与待测样品的细度约为1μm;两种物质能够均匀混合,同时不起化学反应;标准物质的衍射线与待测试样的衍射线不要重叠.

由于点阵常数精确测量在实际应用中的意义日益增长,国际晶体学会晶体仪器专业委员会在1956年至1960年间给9个国家16个实验室发放相同的金刚石、硅和钨粉末试样,应用相同的X射线波长,热膨胀系数和折射率校正数据. 帕瑞奇(Parrish)在1960年发表了各实验室的综合结果[35],以Si为例,在25℃,从26个

测量数值中,求得 Si 的点阵常数平均值为 5.43054Å,其标准偏差为 ±0.00017Å. W 的点阵常数 $a=3.16522\pm0.00009$Å. 测定结果表明,各实验室所测得的精确度优于各实验室之间的差异. 这说明了测试者的实验操作严谨是至关重要的.

作为内标法常用的标准物质有:Si,Al,NaCl,SiO_2 以及作为高温衍射试样载体用的 Ni 片和 Pt 网. 它们在25℃时的点阵常数分别为:a_{Si}(SRM640b)=5.43054Å,$a_{Al}=4.04945$Å,对于六角晶系的 SiO_2,$a=4.91260$Å,$c=5.40429$Å,$a_{NaCl}=5.6393$Å,$a_{Ni}=3.5240$Å 和 $a_{Pt}=3.9241$Å. 由于 LaB_6(SRM660)属简单立方结构,衍射线分布均匀,且峰形理想,近期也被用作标准物质. a_{LaB_6}(25℃)=4.15695Å. 作为标准试样的纯度要特别加以注意,例如 NaCl 的纯度有时难以保证,它容易与其他碱金属卤化物形成固溶体而影响其点阵常数的准确性.

内标法最大的问题是所测得的点阵常数的精确度不可能超过标准物质点阵常数的精确度,因此对于标准物质的选择是十分重要的.

对于精确点阵常数的测量必须进行热膨胀系数的校正. 标准样品 Al,Si,Ni 和 Pt,NaCl 的线膨胀系数见表 6.9.

表 6.9　几种常用标准物质线膨胀系数随温度的变化

温度/K	线膨胀系数/$10^{-6}\cdot℃^{-1}$				
	Al	Si	Ni	Pt	NaCl
25	0.5		0.2		0.8
50	3.5	-0.2	1.7		8.0
75	8.1	-0.5	4.3		19.2
100	12.0	-0.3	6.6	6.7	24.0
150	17.1	+0.5	9.6	7.9	31.4
200	20.2	1.4	11.2	8.4	35.4
250	22.0	2.1	12.2	8.7	37.9
293	23.0	2.5	12.8	8.9	39.7
350	24.1	2.9	13.5	9.1	41.6
400	24.9	3.2	14.1	9.2	43.1
500	26.5	3.5	15.1	9.5	46.0
600	28.2	3.8	17.4	9.7	49.3
700	30.4	4.0	16.3	10.0	53.0
800	33.5	4.1	16.6	10.2	57.4
1000		4.3	17.5	10.8	69.7
1200		4.5		11.6	
1400				12.4	
1600				13.4	
1800				14.4	

6.6.3　图解外推法

在本章前几节中讨论了各种不同因素产生的系统误差与衍射角 θ 的某种函数

关系,图解外推法即根据实验的主要误差来源,确定使用外推函数,一般用直线关系,达到消除系统误差的目的,以获得精确的点阵常数. 对于德拜-谢乐衍射几何常用的外推法有以下几种:

1. 衍射角 θ 外推法　凯特曼(Kettmann)提出,用 d(或 a)直接对 θ 作图,外推到 θ = 90°. 这一方法的缺点是 d(或 a)与 θ 不是直线关系. 图 6.19 是立方 γ 黄铜结构的 Cu_9Al_4 点阵常数 a 随衍射角 θ 的变化. 图中所示只能根据 a 随 θ 关系的光滑曲线外推到 90°,因此难以获得准确的点阵常数. 但凯特曼外推法是其他图解外推法的前导,他首创了用外推到 90°的方法来消除系统误差.

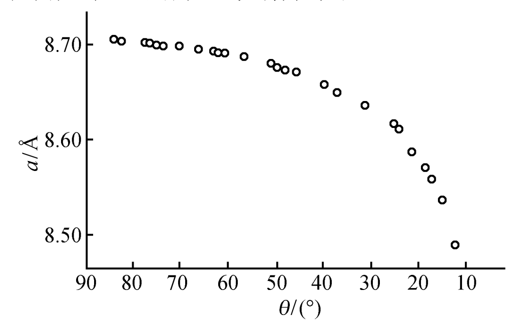


图 6.19　立方 γ-黄铜 Cu_9Al_4 的点阵常数 a 对衍射角 θ 的外推

2. $\cos^2\theta$ 外推法　布雷德利和杰伊[25]分析了德拜-谢乐照相法的各种系统误差,认为利用照相机的刀边常数或反对称法,确定照相机的有效半径,可能有效地消除由于照相底片伸缩而产生的误差. 限制入射线垂直方向的发散度,使其对实验结果影响甚微的情况下,只考虑试样偏心误差和吸收误差. 入射线源为均匀点焦点,照相系统的发散度很小,用衍射强度最大值表示衍射角,对于立方晶系,根据式(6.2)和式(6.36)得

$$\frac{\Delta a}{a} = -\left[\frac{p\cos\sigma}{R} + \frac{r}{2R\theta}\left(1 + \frac{R}{AX}\right)\right]\cos^2\theta$$

$$\frac{\Delta a}{a} = \left(D + \frac{E}{\theta}\right)\cos^2\theta \tag{6.114}$$

式中 $D = -\dfrac{p\cos\sigma}{R}$ 为偏心流移常数,$E = -\dfrac{r}{2R}\left(1 + \dfrac{R}{AX}\right)$ 为吸收流移常数. 在给定的实验条件下,D 与 E 均为常数.

$\dfrac{\Delta a}{a}$ 与 $\cos^2\theta$ 虽然也不是直线关系,但适用于以偏心误差为主,试样的吸收系数很小的情况. 当 θ > 60°时,试样吸收将更小,$\dfrac{\Delta a}{a}$ 与 $\cos^2\theta$ 基本上呈直线关系. 图 6.20 是 Cu_9Al_4 的 a 与 $\cos^2\theta$ 的关系. 从图 6.20 可见,当 θ > 60°时,存在着很好的

直线关系.

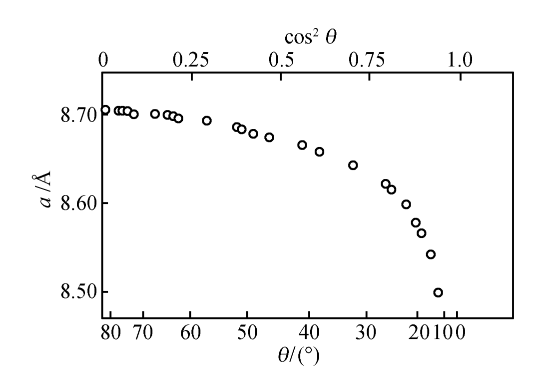


图 6.20　立方 γ 黄铜 Cu_9Al_4 的点阵常数 a 对 $\cos^2\theta$ 的外推

应用布雷德利和杰伊的外推法要得到好的结果,必须有足够多的 $\theta>60°$ 分布均匀的明锐衍射线. 如果在这范围的衍射线数目不够,或分布不均匀的话,则可同时使用 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 辐射(不用滤波片),或更换入射线的波长,或用合金作为 X 射线的阳极靶,以提高点阵常数测量的准确度,其准确度为二万分之一.

3. $\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)\cos^2\theta$ 函数外推法　泰勒和辛克奈尔(Sinclair)[27]与纳尔森(Nelson)和瑞利(Riley)[36]分别独立地提出了这一函数的外推技术. 他们认为,如果德拜-谢乐照相机中的主要误差是试样的吸收误差,其他误差可略而不计. X 射线源的强度分布是指数函数形式 $\exp(-k^2x^2)$,则

$$\frac{\Delta a}{a}=\frac{E}{2}\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right) \tag{6.115}$$

因此,对于立方晶系,$\frac{\Delta a}{a}$ 与 $\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ 函数呈线性关系,其线性范围可以到很低的衍射角范围. 实际应用上,几乎一切角度的衍射线都可以被采用.

图 6.21 是 Cu_9Al_4 不同吸收系数试样,点阵常数 a 对 $\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ 函数外推的结果. 上面的实验点(a)是直径小(即吸收系数小)的试样的结果. 下面的实验点(b)则是直径大(即吸收系数大)的试样的结果,它们分别落在两条直线上,其斜率(相应于不同的吸收系数)虽然不同,但是外推到 $\theta=90°$ 的点阵常数 a 基本相同,分别为 8.7042Å 和 8.7040Å. 对于不同吸收误差的试样,点阵常数测量的精确度可达五万分之一.

在现代的技术条件下,精密加工可以做到照相机基本上没有偏心误差,其他的误差来源也可以通过严格实验技术加以消除或减小. 德拜-谢乐照相法的主要误差则是试样的吸收. 因此这一外推法对点阵常数的精确测量是比较有用的.

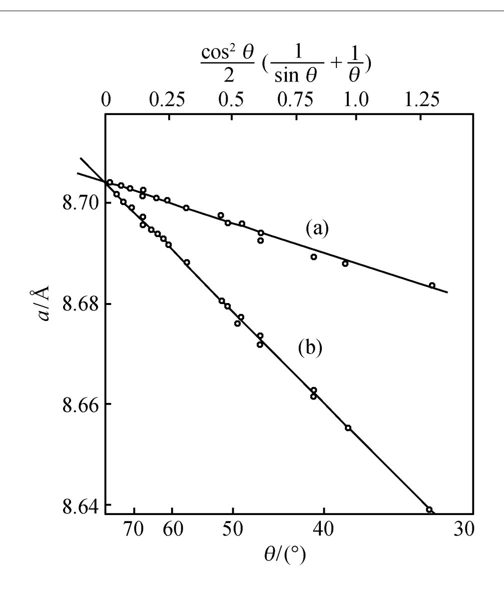


图 6.21 立方 γ 黄铜 Cu_9Al_4 的点阵常数 a 对 $\frac{\cos^2\theta}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$ 的外推

(a) 小直径试样;(b) 大直径试样

4. 流移常数图解外推法 当吸收误差接近于 0 时,$\Delta a/a$ 与 $\cos^2\theta$ 成比例,可用 $\cos^2\theta$ 作为外推函数. 或照相机的试样转轴与照相底片所在的圆柱体轴线完全重合,即当照相机的偏心误差接近 0 时,用 $\left(\frac{\cos^2\theta}{\sin\theta}+\frac{\cos^2\theta}{\theta}\right)$ 作外推函数,都可得到比较准确的点阵常数. 陆学善[22] 同时考虑了吸收误差和偏心误差,在用图解法测定德拜-谢乐照相中流移常数的同时,精确测定其点阵常数. 该作者认为,对于立方晶系,其准确度可达五十万分之一.

这一方法所依据的原理是假设入射 X 射线波长没有误差,点阵常数的误差是由于试样的偏心和吸收所产生的衍射角偏离引起的.

$$\Delta\theta = (D + E\Theta)\sin2\theta \tag{6.116}$$

$$\Theta = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$$

对于立方晶系

$$\frac{\Delta a}{a} = -2(D + E\Theta)\cos^2\theta \tag{6.117a}$$

$$-\frac{\Delta a}{a\cos^2\theta} = 2D + 2E\Theta \tag{6.117b}$$

当用 $-\frac{\Delta a}{a\cos^2\theta}$ 量对 Θ 值标绘时,如果点阵常数 a 值是正确的,则应该得到一条

直线,这条直线在纵坐标轴上的截距是$2D$,而它的斜率为$2E$. 如果a值不正确,就得不到一条直线,因此$-\dfrac{\Delta a}{a\cos^2\theta}$与$\Theta$标绘的直线性在很大程度上与所取的$a$值的准确性有关,可以根据其直线性来判断$a$值的正确性.

a的近似值a_*可以用a对$\cos^2\theta$函数或$\Theta\cos^2\theta$函数外推求得. a_*值所构成的误差对于大多数低角度衍射线不灵敏,而对于高角度即$\cos^2\theta$很小的衍射线则十分显著. 当a_*值不正确时,高角度实验点就系统地偏离,通过大多数低角度衍射线所连成的直线,就可以从高角度点的偏离度$\left(\dfrac{\Delta a}{a_*\cos^2\theta}\right)$计算出真实的点阵常数$a$所应加的校正值$\Delta a$. Δa等于偏离度和$a_*\cos^2\theta$的乘积,而真实的$a=a_*+\Delta a$,这个过程可反复进行,直到获得在高角度衍射线没有偏离直线为止.

UO_2是立方晶系,属CaF_2型结构. 表6.10是用Co$K\alpha$辐射收集的衍射实验数据和计算结果. I为目测强度,$\sum h^2=h^2+k^2+l^2$.

表6.10　测定UO_2点阵常数的原始数据

I	$\sum h^2$	$\sin^2\theta_{obs}$	a/Å	$\cos^2\theta$	$\Theta\cos^2\theta$
S	3	0.08108	5.4447	0.919	3.205
M^+	4	0.10793	5.4492	0.892	2.690
vS	8	0.21525	5.4569	0.785	1.659
M_1	11	0.29523	5.4597	0.705	1.262
vf_1	12	0.32201	5.4603	0.678	1.159
vf_t	16	0.42890	5.4631	0.571	0.836
W_1	19	0.50905	5.4645	0.491	0.653
W_2	19	0.51124	5.4647	0.489	0.649
vf_1	20	0.53579	5.4648	0.464	0.600
vf_2	20	0.53811	5.4649	0.462	0.595
f_1	24	0.64260	5.4663	0.357	0.415
f_2	24	0.64533	5.4666	0.355	0.411
M_1	27	0.72264	5.4674	0.277	0.300
M_2	27	0.72577	5.4674	0.274	0.295
f_1	32	0.85598	5.4689	0.144	0.139
f_2	32	0.85967	5.4690	0.140	0.135
vS_1	35	0.93600	5.4696	0.064	0.057
vS_2	35	0.94002	5.4697	0.060	0.054
vS_1	36	0.96262	5.4699	0.037	0.033
vS_2	36	0.96683	5.4699	0.033	0.029

注:表中,vS为很强,S为强,M为中,W为弱,f为微,vf为很微; 强度下角标1和2分别为$K\alpha_1$和$K\alpha_2$的辐射.

无论用a对$\cos^2\theta$外推或是对$\Theta\cos^2\theta$外推,所得的a_*值均为5.4700Å.

$\frac{-\Delta a}{a_* \cos^2\theta}$对 Θ 标绘见图 6.22(a). 从图 6.22(a)可以看到,大多数的实验点位于一条直线上,但高角度点却落在这一直线下面,表明所取 a_* 值偏小. 如取 a_* = 5.4703Å,同样作 $-\Delta a/a_*\cos^2\theta$对 Θ 标绘,则也可得到一条直线,不过这时高角度点却高出于这条直线,如图 6.22(b)所示. 显示所假设的 a_* 值又偏大. 其偏离值 Δa 可以通过实验点偏离直线的距离进行计算,这样的过程可继续进行下去,直到所有的点,包括高角度点,全部分布在一条直线上为止. 当a_* = 5.47018Å时,

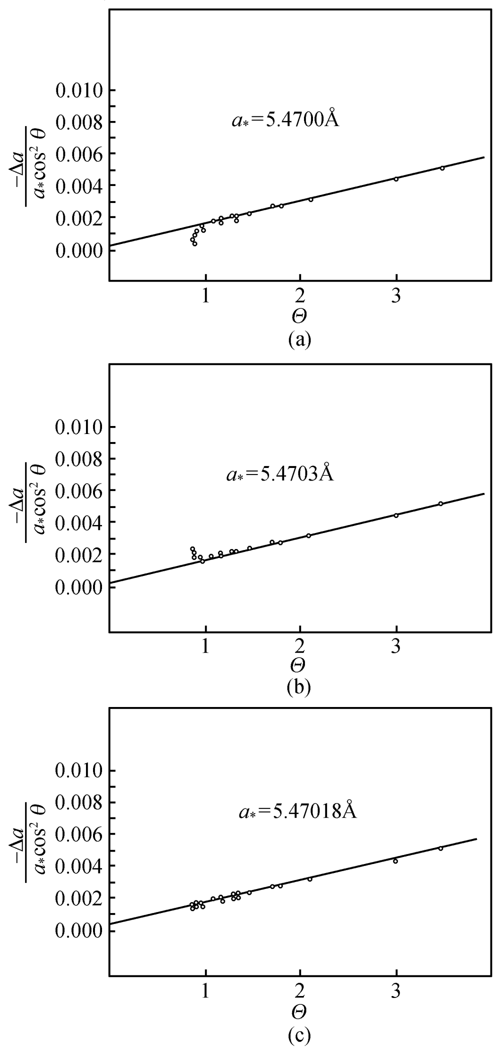


图 6.22　UO_2 的 $-\Delta a/a_*\cos^2\theta$ 对$\frac{1}{2}\left(\frac{1}{\sin\theta}+\frac{1}{\theta}\right)$标绘图

$-\Delta a/a_*\cos^2\theta$ 对 Θ 标绘全部实验点落在一条直线上,见图 6.22(c). 这条直线在纵坐标上的截距为 $2D$,其斜率为 $2E$. 在这个例子及其他一些例子中表明,当 a_* 的值如偏离真实值约 1/500 000,则高角度的实验点将不分布在直线上,因此估计用这个方法所能达到的准确度约为五十万分之一.

6.6.4　最小二乘方法

在 X 射线粉末衍射工作中,衍射线的数目远多于待测的常数(包括晶体的点阵常数,衍射角偏差 $\Delta\theta$ 表达式中所含有的常数……),因此可以用最小二乘方法求解晶体的点阵常数. 1935 年科恩[37]首先开始用这个方法精确测定点阵常数. 假如系统误差主要是偏心误差及吸收误差,其他的系统误差可略而不计, 则

$$\Delta\sin^2\theta = 2\sin\theta\cos\theta\cdot\Delta\theta = \sin2\theta\cdot\Delta\theta \tag{6.118}$$

而 $\Delta\theta=(D+E\Theta)\sin2\theta$(式 6.116),所以

$$\Delta\sin^2\theta = D\sin^2 2\theta + E\Theta\sin^2 2\theta \tag{6.119}$$

$$\sin^2\theta_{\text{obs}} = \sin^2\theta_{\text{calc}} + \Delta\sin^2\theta$$

$$\sin^2\theta_{\text{obs}} = \sin^2\theta_{\text{calc}} + D\sin^2 2\theta + E\Theta\sin^2 2\theta \tag{6.120}$$

对于立方晶系

$$\sin^2\theta_{\text{calc}} = \frac{\lambda^2}{4a^2}(h^2+k^2+l^2)$$

令 $A=\dfrac{\lambda^2}{4a^2}$, $\alpha_i=(h^2+k^2+l^2)_i$,为了使正则方程式各系数大致在同一个数量级,强行规定

$$\delta_i = 10\sin^2 2\theta_i,\ \varepsilon_i = 10(\Theta\sin^2 2\theta)_i \tag{6.121}$$

从实验测得一系列衍射线的 $\sin^2\theta$ 观察值,就可得到一系列下列方程式:

$$\sin^2\theta_i = \alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E \tag{6.122}$$

根据最小二乘方法原理,系数 A,D,E 的最佳值是观察的偶然误差平方的总和 $\sum\limits_i V_i^2$ 为极小, 即

$$\sum_i V_i^2 = \sum_i(\alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E - \sin^2\theta_i)^2 = \min \tag{6.123}$$

要满足此条件,必须 $\sum V_i^2$ 对 A,D,E 的一次微商等于 0,因此

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial A}\Big(\sum_i V_i^2\Big) &= 2\sum_i \alpha_i(\alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E - \sin^2\theta_i) = 0\\
\frac{\partial}{\partial D}\Big(\sum_i V_i^2\Big) &= 2\sum_i \delta_i(\alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E - \sin^2\theta_i) = 0\\
\frac{\partial}{\partial E}\Big(\sum_i V_i^2\Big) &= 2\sum_i \varepsilon_i(\alpha_i A + \delta_i D + \varepsilon_i E - \sin^2\theta_i) = 0
\end{aligned}\right\} \tag{6.124a}$$

从式(6.124a)得到下列 3 个正则方程式,从而可求出 3 个未知数 A,D,E

$$\left.\begin{aligned}\sum_i \alpha_i \sin^2\theta_i &= A\sum_i \alpha_i^2 + D\sum_i \alpha_i\delta_i + E\sum_i \alpha_i\varepsilon_i \\ \sum_i \delta_i \sin^2\theta_i &= A\sum_i \alpha_i\delta_i + D\sum_i \delta_i^2 + E\sum_i \delta_i\varepsilon_i \\ \sum_i \varepsilon_i \sin^2\theta_i &= A\sum_i \alpha_i\varepsilon_i + D\sum_i \delta_i\varepsilon_i + E\sum_i \varepsilon_i^2\end{aligned}\right\} \tag{6.124b}$$

科恩最小二乘方法比较适合应用于低对称性晶系,所要求解的常数比较多,或 $\Delta\theta$ 表达式复杂,难以用图解外推法获得准确结果的情况. 同时科恩最小二乘方法便于编制计算程序,用电子计算机进行计算. 因此,科恩最小二乘方法在精确测定点阵常数方面得到了广泛应用. 其主要缺点是准确度不同的所有衍射线都同等对待,无法发现在指标化,测量或计算过程中出现的某些偶然的差错. 同时在科恩正规方程式中只考虑让有误差的 $\sin^2\theta_i$ 观察值为最小,但实际上 δ_i 与 ε_i 也与衍射角测量的准确性有关,而科恩法未加以考虑. 因此,应用科恩最小二乘方法测定点阵常数时,最好事先把不可靠低质量的衍射线除去,而后再用正则方程式计算.

用照相法精确测量点阵常数采用外推法,还是科恩最小二乘方法,主要取决偶然误差的大小. 如果偶然误差小,所有实验点就会分布在一条直线上,很容易用外推法获得准确的结果. 因为当 $\theta = 90°$ 时,全部误差为 0. 对于偶然误差比较大的情况,用科恩最小二乘方法比较好. 因为它可以消除偶然误差. 但是在大多数的情况下,两种方法所得点阵常数的精确度相近.

6.6.5 线对法[38~42]

以上所讨论的精确测定晶体点阵常数,都需要准确的衍射角 θ 的绝对值. 这一般要求精密的衍射仪或粉末照相设备,严格仔细地调节和校正,以及精确的衍射角零点位置.

线对法最早由波波维克(Popovic)[38]提出,利用所测定的一对一对衍射角之差 δ,求解晶体的点阵常数,而无须准确知道零点位置. 线对既可以选用同一晶面不同波长或不同级的衍射,也可以选用不同晶面同一波长或不同波长的衍射. 如果两条衍射线的衍射角分别为 θ_1 和 θ_2,它们所相应的晶面指数分别为 $(h_1k_1l_1)$ 和 $(h_2k_2l_2)$,所对应的辐射波长分别为 λ_1 和 λ_2. 对于立方晶系可得

$$2a\sin\theta_1 = \lambda_1\sqrt{N_1} \tag{6.125}$$

$$2a\sin\theta_2 = \lambda_2\sqrt{N_2} \tag{6.126}$$

其中 a 为立方晶系晶体的点阵常数,$N_1 = h_1^2 + k_1^2 + l_1^2$,$N_2 = h_2^2 + k_2^2 + l_2^2$. 设 $\delta = \theta_2 - \theta_1$,则可得

$$a^2 = \frac{N_1\lambda_1^2 + N_2\lambda_2^2 - 2\lambda_1\lambda_2\sqrt{N_1N_2}\cos\delta}{4\sin^2\delta} \tag{6.127}$$

点阵常数测量的相对误差为

$$\frac{\Delta a}{a}=\left\{\frac{[K(1+\cos^2\delta)-2\cos\delta]}{[2\sin\delta(1-K\cos\delta)]}\right\}\Delta\delta \tag{6.128}$$

其中

$$K=\frac{2\lambda_1\lambda_2\sqrt{N_1N_2}}{N_1\lambda_1^2+N_2\lambda_2^2}=\frac{2\sin\theta_1\sin\theta_2}{\sin^2\theta_1+\sin^2\theta_2} \tag{6.129}$$

化简后得

$$\frac{\Delta a}{a}=-\left[\frac{\cos\theta_1\cos\theta_2}{\sin\delta}\right]\Delta\delta \tag{6.130}$$

式中 $\Delta\delta$ 为 δ 角的测量误差.

从式(6.130)可知,δ,θ_1,θ_2 愈大,则$\frac{\Delta a}{a}$越小. 与其他方法相似,应选取高角度的衍射线. 波波维克对 δ 的取值范围为 $15<\delta<20$.

当偏心误差和吸收误差比较大时,如用线对法精确测定点阵常数时亦应预先进行校正.

波波维克[38]用线对法测定了纯 Ge 的点阵常数,从 13 条 $\theta>50°$高角度衍射线组合的 δ 在 15°~20°之间 12 组线对的计算结果:$a=5.65664\pm0.00050$Å,相对误差 $\Delta a/a$ 约为 0.01%. 郭常霖[41]等用线对法测定了立方晶系 $Gd_3Ga_5O_{12}$ 的点阵常数 $a=12.383\sim12.384$Å,测量误差 $\Delta\delta=\pm0.02°$. 用外推法和最小二乘法分别测得为 12.382Å 和 12.381Å,线对法测量结果偏高可能是由于吸收误差未校正所致.

测定非立方晶系晶体的点阵常数的线对法将在下一节中加以介绍.

6.6.6　非立方晶系晶体点阵常数的精确测定

以上所介绍的几种点阵常数的精确测定方法,主要是用于立方晶系. 对于非立方晶系的晶体,所要测定的点阵常数不止一个. 在单斜或三斜晶系中,除了晶胞边 a,b,c 外,还含有轴间的夹角 β 或 α,β,γ. 在一般的情况下,难以用粉末法精确测量单斜和三斜晶系物质的点阵常数. 这是因为点阵常数测定所需要的高角度衍射线,由于衍射花样的复杂性,而难以单一地标定高角度衍射线的面指数. 在这种情况下,只能应用系统误差比较大,面指数确定的低角度衍射线,因而点阵常数精确度较低. 郭常霖[43]提出叠代修正法,即先从低角度衍射线求得的粗略的点阵常数,而后用以标定较高角度的衍射线的面指数,一般情况下,$\Delta\theta$ 取 0.05°,修正点阵常数,逐渐扩大指标化正确的衍射角区域,不断重复修正点阵常数. 不断扩大指标化正确无误区的步骤,可以得到包括高角度范围衍射线的面指数,从而使点阵常数精确化. 对于较弱的弥散的或重叠的衍射线不易测准,一线邻近有一条或多条伴线时,指标化容易发生错误,都不应选作求解点阵常数的衍射线. 在低级晶系的晶体结构已知的情况下,可预先计算高角度衍射线的衍射强度,以使得高角度的衍射

线能够获得正确的指标化结果. 对于结构未知的晶体,如果能够得到单晶,则可通过单晶衍射,使粉末衍射高角度衍射线得到正确的指标化.

对于四方、六角晶系以及晶体结构不十分复杂的正交晶系,衍射线的面指数能够正确标定的晶体,同样可以用图解法、科恩最小二乘方法,流移常数法和线对法等求解精确的点阵常数.

1. 图解外推法精确测定四方或六角晶系的点阵常数

(1)如果在 $\theta=30°\sim90°$范围内能够观察到足够多的($hk0$)和($00l$)衍射线,则可以用前面对于立方晶系所用的外推函数,如 $\cos^2\theta$, $\left(\dfrac{1}{\sin\theta}+\dfrac{1}{\theta}\right)\cos^2\theta$ 等,分别进行外推至 $\theta=90°$,以求得精确的点阵常数 a 与 c.

(2)如果在 $\theta=30°\sim90°$范围内可观察到一组($hk0$)的衍射线,但只观察到少量的可靠的($00l$)衍射线,则可先应用($hk0$)衍射线,选择适当的外推函数,用外推法先求得准确的 a 值,而后应用泰勒[44]外推法,即根据外推求点阵常数 a 的外推斜率,求得点阵常数 c 的斜率,并通过($00l$)实验点,外推求 c 值.

由于$\dfrac{\Delta d}{d}=-\cot\theta\cdot\Delta\theta$, $\Delta\theta=k\,f'(\theta)$,因此 $\dfrac{\Delta d}{d}=k\,f(\theta)$,其中 k 为常数, $f(\theta)=-\cot\theta\,f'(\theta)$, $f'(\theta)$为该照相条件下衍射角偏差的函数. 在同一张照片上,由于所产生的角偏差的函数关系应该完全相同,因此对于四方或六角晶系则有

$$\frac{\Delta a}{a}=k\,f(\theta),\ \frac{\Delta c}{c}=k\,f(\theta) \tag{6.131}$$

其斜率为

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta a)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}=ka,\qquad \frac{\mathrm{d}(\Delta c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}=kc \tag{6.132}$$

因此

$$\frac{\mathrm{d}(\Delta c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}=\frac{c}{a}\left(\frac{\mathrm{d}(\Delta a)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}\right) \tag{6.133}$$

即求点阵常数 c 的外推斜率等于外推求 a 时直线的斜率乘以 c/a 的比值. 泰勒等利用这一方法测定了在400℃退火48h 后淬火的 Co 的六角和立方结构的点阵常数. 在这种热处理实验情况下所得到的 Co 是立方结构和六角结构混杂在一起. 泰勒等以 $f(\theta)=\dfrac{\cos^2\theta}{2}\left(\dfrac{1}{\sin\theta}+\dfrac{1}{\theta}\right)$作为外推函数,先求得立方结构 Co 的 a_c 值和斜率,而后依据六角结构的(0004)衍射线所求得的 c'值和($20\bar{2}0$)和($10\bar{1}0$)所求得的 a'值,以及立方结构 a_c 值的外推斜率$\dfrac{\mathrm{d}(\Delta a_c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}$,并分别乘以 a'/a_c 和 c'/a_c,外推至 $\theta=90°$ 求六角结构 Co 的精确点阵常数 a_H 和 c_H,见图6.23 所示. 求 a_H 和 c_H 所用的外推直线的斜率分别为$\dfrac{a'}{a_c}\cdot\dfrac{\mathrm{d}(\Delta a_c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}$和$\dfrac{c'}{a_c}\dfrac{\mathrm{d}(\Delta a_c)}{\mathrm{d}[f(\theta)]}$,所用的辐射为 Fe$K\alpha$,求得了两种结构

Co 的点阵常数如下：

立方相：$a_c = 3.5442\text{Å}$

六角相：$a_H = 2.5074\text{Å}, c_H = 4.0699\text{Å}, c/a = 1.62316.$

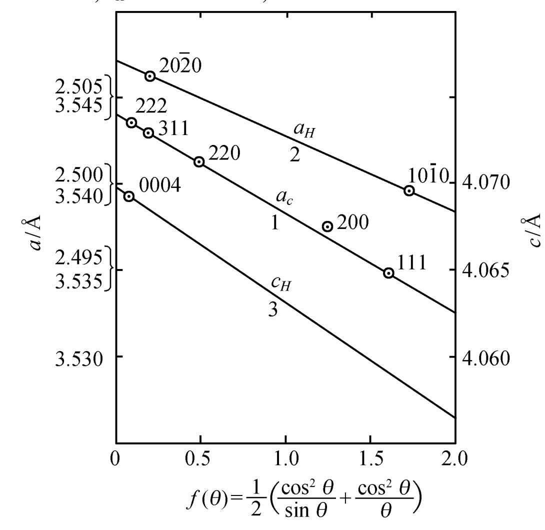


图 6.23　纯 Co 400℃淬炼试样点阵常数的精确测量

1. 立方相的外推曲线(左纵坐标下面一组标度值)；

2. 六角相($hk0$)衍射的外推曲线(左纵坐标上面一组标度值)；

3. 六角相($00l$)衍射的外推曲线(右边纵坐标的标度值)

(3)如果在 $\theta = 30° \sim 90°$范围内只能找到一组($hk0$)的衍射线,则可先应用($hk0$)衍射线,用外推法求得 a 值. 如果存在有若干(hkl)和($hk0$)衍射线组,由于 $\sin^2\theta_{00l} = \sin^2\theta_{hkl} - \sin^2\theta_{hk0}$,因此,就可以求得一组相当于($00l$)的衍射线,从而用外推法可求得 c 值. 如果也不存在着这样的衍射线组,则取 $l \gg h, k$ 的衍射线. 根据已求得的 a 值,求不同衍射角时的 c 值,对于四方晶系

$$c = \frac{\lambda a l}{\sqrt{4a^2 \sin^2\theta - \lambda^2 (h^2 + k^2)}} \tag{6.134}$$

对于六角晶系

$$c = \frac{\sqrt{3}\lambda a l}{2\sqrt{3a^2 \sin^2\theta - \lambda^2 (h^2 + hk + l^2)}} \tag{6.135}$$

而后再根据所求得的一组 c 值,选取合适的外推函数,外推至 $\theta = 90°$,求得精确的点阵常数 c 值.

2. 科恩最小二乘方法精确测定非等轴晶系的点阵常数法　对于非等轴晶系,如中级晶系(四方、三角或六角晶系),则方程式(6.121)改写为

$$\sin^2\theta_i = \alpha_i A + \gamma_i C + \delta_i D + \varepsilon_i E \tag{6.136}$$

其中对于四方晶系：$A=\lambda^2/4a^2$，$C=\lambda^2/4c^2$，$\alpha_i=(h^2+k^2)_i$，$\gamma_i=(l^2)_i$；对于六角晶系则：$A=\lambda^2/3a^2$，$C=\lambda^2/4c^2$，$\alpha_i=(h^2+hk+k^2)_i$，$\gamma_i=(l^2)_i$. δ_i 和 ε_i 的规定见式(6.121).

其相应的四个正则方程式为

$$\left.\begin{aligned}
\sum_i \alpha_i\sin^2\theta &= A\sum_i \alpha_i^2 + C\sum_i \alpha_i\gamma_i + D\sum_i \alpha_i\delta_i + E\sum_i \alpha_i\varepsilon_i \\
\sum_i \gamma_i\sin^2\theta &= A\sum_i \alpha_i\gamma_i + C\sum_i \gamma_i^2 + D\sum_i \gamma_i\delta_i + E\sum_i \gamma_i\varepsilon_i \\
\sum_i \delta_i\sin^2\theta &= A\sum_i \alpha_i\delta_i + C\sum_i \gamma_i\delta_i + D\sum_i \delta_i^2 + E\sum_i \delta_i\varepsilon_i \\
\sum_i \varepsilon_i\sin^2\theta &= A\sum_i \alpha_i\varepsilon_i + C\sum_i \gamma_i\varepsilon_i + D\sum_i \delta_i\varepsilon_i + E\sum_i \varepsilon_i^2
\end{aligned}\right\} \tag{6.137}$$

同样，对于正交晶系以及衍射线的面指数能够正确标定的单斜，三斜晶系，可以得到相类似的结果. 但是所要测定的参数数目和正则方程式的数目相应增加，其计算量也相应增加，可用计算机程序计算.

另外，也可以用内标法校正全部衍射线的衍射角，而后再用最小二乘方法或联立方程组法(参见本节第5点)求解最佳数值.

3. 从流移常数求精确点阵常数

(1)按与立方晶系同样的方法(见6.6.3节的4)，对于四方和六角晶系，分别取($hk0$)和($00l$)，并在广泛的角度范围内用流移常数图解外推法求解精确的点阵常数 a 和 c.

(2)对于非立方晶系，如果已依据($hk0$)或($00l$)衍射线，用图解法准确测定了流移常数 D 和 E，以及其中的一个点阵常数，例如 a，由于流移常数 D 和 E 对于同一条件的照相是常数，就可依此修正其他衍射线的 $\sin^2\theta$ 的校正值 $\sin^2\theta_{cor}$ 为

$$\sin^2\theta_{cor} = \sin^2\theta_{obs} - D\sin^2 2\theta - E\Theta\sin 2\theta_{obs} \tag{6.138}$$

点阵常数 c 就可以由所有含有 l 的晶面的 $\sin^2\theta_{cor}$ 值求得.

对于四方晶系

$$\sin^2\theta_{cor} = \frac{(h^2+k^2)\lambda^2}{4a^2} + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2} \tag{6.139}$$

对于六角晶系

$$\sin^2\theta_{cor} = \frac{(h^2+hk+k^2)}{3a^2} + \frac{\lambda^2 l^2}{4c^2} \tag{6.140}$$

精确的 c_0 值应该取这些 c 值的加权平均值

$$c_0 = \frac{\sum_i l_i c_i}{\sum_i l_i} \tag{6.141}$$

4. 非立方晶系的点阵常数线对法测定　郭常霖等[42]推导出了普遍适用于所有晶系的线对法方程,并给出计算机数据处理程序.

对于三斜晶系,令晶胞的点阵常数为 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$,其倒易点阵相应的晶胞参数为 $a^*,b^*,c^*,\alpha^*,\beta^*,\gamma^*$. 设某一晶面 i 的米勒指数为$(h_ik_il_i)$,布拉格衍射角为 θ_i,则

$$\sin^2\theta_i = AH_i + BK_i + CL_i + DU_i + EV_i + FW_i \tag{6.142}$$

其中

$$\left.\begin{aligned}
A &= a^{*2} = \frac{1}{V_0^2}b^2c^2\sin^2\alpha \\
B &= b^{*2} = \frac{1}{V_0^2}a^2c^2\sin^2\beta \\
C &= c^{*2} = \frac{1}{V_0^2}a^2b^2\sin^2\gamma \\
D &= 2b^*c^*\cos\alpha^* = \frac{2}{V_0^2}a^2bc(\cos\beta\cos\gamma - \cos\alpha) \\
E &= 2a^*c^*\cos\beta^* = \frac{2}{V_0^2}ab^2c(\cos\alpha\cos\gamma - \cos\beta) \\
F &= 2a^*b^*\cos\gamma^* = \frac{2}{V_0^2}abc^2(\cos\alpha\cos\beta - \cos\gamma)
\end{aligned}\right\} \tag{6.143a}$$

$$\left.\begin{aligned}
H_i &= \frac{1}{4}\lambda_i^2h_i^2, \quad K_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2k_i^2, \quad L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2l_i^2 \\
U_i &= \frac{1}{4}\lambda_i^2k_il_i, \quad V_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2h_il_i, \quad W_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2h_ik_i
\end{aligned}\right\} \tag{6.143b}$$

式中 λ_i 是第 i 条衍射线衍射的 X 射线波长,V_0 为晶胞体积,即

$$V_0 = abc(1 - \cos^2\alpha - \cos^2\beta - \cos^2\gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma)^{1/2} \tag{6.144}$$

设有 i,j,m 三条线组成的两对线对,$\theta_m > \theta_j > \theta_i$,$\delta_{ij}$和 δ_{im} 相应为第 j,i 线和第 m,i 线之间的角度差. $\delta_{ij} = \theta_j - \theta_i$,$\delta_{im} = \theta_m - \theta_i$,则

$$\sin^2\delta_{ij} = \sin^2\theta_j + \sin^2\theta_i(1 - 2\cos^2\delta_{ij}) - 2\sin\delta_{ij}\cos\delta_{ij}\cos\theta_i\sin\theta_i \tag{6.145}$$

化简并将式(6.142)代入式(6.145)得

$$\tan\delta_{ij} = AP_{ij} + BQ_{ij} + CR_{ij} + DS_{ij} + ET_{ij} + FG_{ij} - \sin2\theta_i \tag{6.146}$$

其中

$$\left.\begin{aligned}P_{ij}&=\frac{2(H_j-H_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}}\\Q_{ij}&=\frac{2(K_j-K_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}}\\R_{ij}&=\frac{2(L_j-L_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}}\\S_{ij}&=\frac{2(U_j-U_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}}\\T_{ij}&=\frac{2(V_j-V_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}}\\G_{ij}&=\frac{2(W_j-W_i\cos2\delta_{ij})}{\sin2\delta_{ij}}\end{aligned}\right\}\tag{6.147}$$

同理可得

$$\tan\delta_{im}=AP_{im}+BQ_{im}+CR_{im}+DS_{im}+ET_{im}+FG_{im}-\sin2\theta_i\tag{6.148}$$

消去 $\sin2\theta_i$ 项,得

$$\begin{aligned}\tan\delta_{im}-\tan\delta_{ij}=&A(P_{im}-P_{ij})+B(Q_{im}-Q_{ij})\\&+C(R_{im}-R_{ij})+D(S_{im}-S_{ij})\\&+E(T_{im}-T_{ij})+F(G_{im}-G_{ij})\end{aligned}\tag{6.149}$$

式(6.149)即为三斜晶系的线对组方程式. 从实验测得的衍射线角度差 δ,可以通过最小二乘方法或联立方程组法[43]求解线对法方程中的 A,B,C,D,E,F 的值. 它们与倒易点阵晶胞参数的关系为

$$a^*=\sqrt{A},\quad b^*=\sqrt{B},\quad c^*=\sqrt{C}$$

$$\cos\alpha^*=\frac{D}{2\sqrt{BC}},\quad \cos\beta^*=\frac{E}{2\sqrt{AC}},\quad \cos\gamma^*=\frac{F}{2\sqrt{AB}}$$

而后根据正点阵与倒易点阵间的关系式,即可求出晶胞的点阵常数.

$$\left.\begin{aligned}a&=\frac{1}{V_0^*}\sqrt{BC-D^2/4}\\b&=\frac{1}{V_0^*}\sqrt{AC-E^2/4}\\c&=\frac{1}{V_0^*}\sqrt{AB-F^2/4}\\\cos\alpha&=\frac{EF/4-AD/2}{[(AC-E^2/4)(AB-F^2/4)]^{1/2}}\\\cos\beta&=\frac{DF/4-BE/2}{[(BC-D^2/4)(AB-F^2/4)]^{1/2}}\\\cos\gamma&=\frac{DE/4-CF/2}{[(BC-D^2/4)(AC-E^2/4)]^{1/2}}\end{aligned}\right\}\tag{6.150}$$

式中 V_0^* 为倒易点阵晶胞体积

$$V_0^* = (ABC - AD^2/4 - BE^2/4 - CF^2/4 + DEF/4)^{1/2} \tag{6.151}$$

如果把其他晶系的有关参数代入三斜晶系的线对法方程式,可将线对法方程组简化,获得相应晶系的线对法方程组,从而可以求得其他晶系的点阵常数. 见表6.11 所列.

表 6.11　单斜,正交,六角,四方等晶系的线对法方程

晶系	式(6.142)及线对法方程(6.149)	式(6.143a)	式(6.143b)	晶胞参数解
单斜	$\sin^2\theta_i = AH_i + BK_i + CL_i + EV_i$ 令 $Z_{ijm} = \tan\delta_{im} - \tan\delta_{ij}$ $P_{ijm} = P_{im} - P_{ij}, Q_{ijm} = Q_{im} - Q_{ij}$ $Z_{ijm} = AP_{ijm} + BQ_{ijm} + CR_{ijm} + ET_{ijn}$	$A = \frac{1}{a^2\sin^2\beta}$ $B = \frac{1}{b^2}$ $C = \frac{1}{c^2\sin^2\beta}$ $E = \frac{2\cos\beta}{ac\sin^2\beta}$	$H_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 h_i^2$ $K_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 k_i^2$ $L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 l_i^2$ $V_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 h_i l_i$	$a = \sqrt{\frac{4C}{4AC - E^2}}$ $b = \frac{1}{\sqrt{B}}$ $c = \sqrt{\frac{4A}{4AC - E^2}}$ $\beta = \cos^{-1}\frac{E}{2\sqrt{AC}}$
正交	$\sin^2\theta_i = AH_i + BK_i + CL_i$ $Z_{ijm} = AP_{ijm} + BQ_{ijm} + CR_{ijm}$	$A = \frac{1}{a^2}$ $B = \frac{1}{b^2}$ $C = \frac{1}{c^2}$	$H_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 h_i^2$ $K_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 k_i^2$ $L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 l_i^2$	$a = \frac{1}{\sqrt{A}}$ $b = \frac{1}{\sqrt{B}}$ $c = \frac{1}{\sqrt{C}}$
六角	$\sin^2\theta_i = AH_i + CL_i$ $Z_{ijm} = AP_{ijm} + CR_{ijm}$	$A = \frac{4}{3a^2}$ $C = \frac{1}{c^2}$	$H_i = \frac{\lambda_i^2}{4}(h_i^2 + h_i k_i + k_i^2)$ $L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 l_i^2$	$a = \frac{2}{\sqrt{3A}}$ $c = \frac{1}{\sqrt{C}}$
四方	$\sin^2\theta_i = AH_i + CL_i$ $Z_{ijm} = AP_{ijm} + CR_{ijm}$	$A = \frac{1}{a^2}$ $C = \frac{1}{c^2}$	$H_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2(h_i^2 + k_i^2)$ $L_i = \frac{1}{4}\lambda_i^2 l_i^2$	$a = \frac{1}{\sqrt{A}}$ $c = \frac{1}{\sqrt{C}}$

非立方晶系各个点阵常数的相对误差可近似表示为

$$\frac{\Delta\sigma}{\sigma} = -\frac{\cos\theta_i\cos\theta_j}{\sin\delta_{ij}}\Delta\delta \tag{6.152}$$

$\frac{\Delta\sigma}{\sigma}$随 δ_{ij}、θ_i、θ_j 的减小而增大. 从式(6.152)可得

$$\tan\delta_{ij} = \frac{1 + \cos 2\theta_i}{\sin 2\theta_i - \frac{2}{\Delta\delta}\cdot\frac{\Delta\sigma}{\sigma}} \tag{6.153}$$

为避免可能引起过大误差的线对参与数据处理,可根据实际测定晶胞参数的要求和可能,确定误差值$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)$. 只选用 δ_{ij}和 δ_{im} 均大于 δ_0 的线对组成方程组,求解

点阵常数

$$\delta_0 = \tan^{-1} \frac{1 + \cos 2\theta_i}{\sin 2\theta_i - \frac{2}{\Delta\delta}\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma}\right)_0} \tag{6.154}$$

根据测定点阵常数精确度的要求,如有必要通过求出系统误差的流移常数,修正每一条衍射线的 θ 值后,再组成方程组,用最小二乘方法求解点阵常数. 图 6.24 是非立方晶系线对法计算机程序流程图[42].

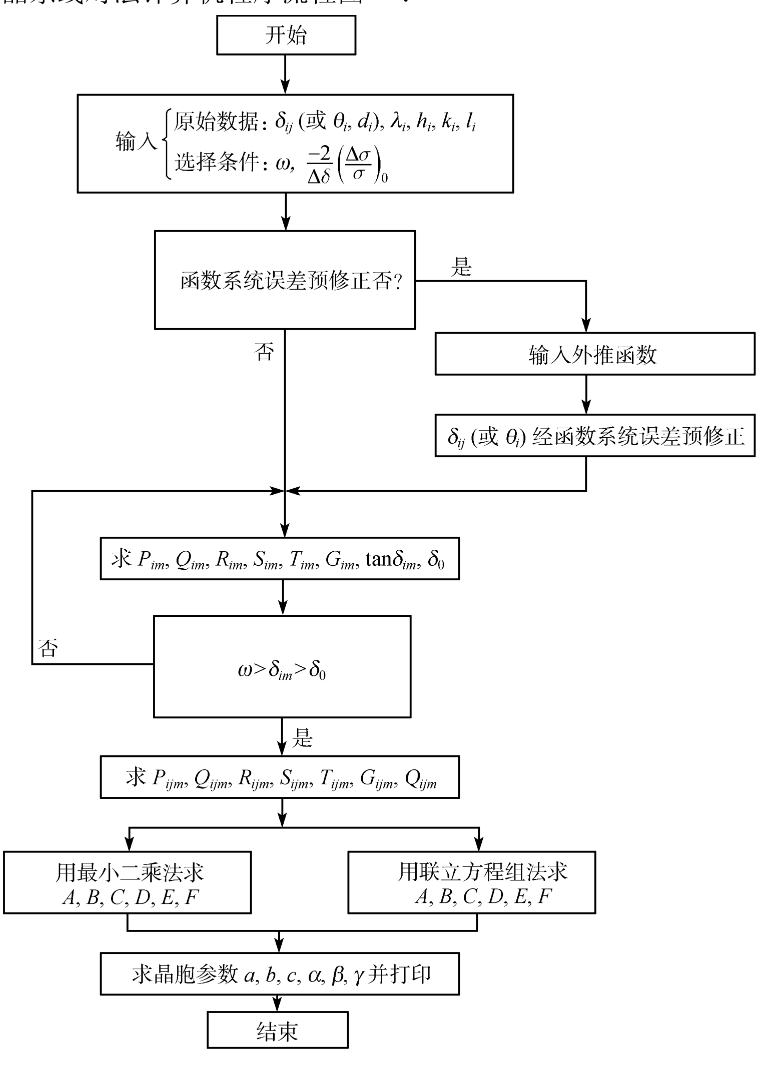


图 6.24　非立方晶系线对法计算机程序流程图[42]

线对法的优点在于无需确定准确零点位置. 这在用衍射仪测量点阵常数时,无

需精确调节零点,故实验技术和方法比较简单,但点阵常数测定的精确度不很高,相对误差约为 0.01%.

5. 求解低对称晶系点阵常数的联立方程组法[43]　对于低对称晶系(例如三斜晶系)点阵常数 $a,b,c,\alpha,\beta,\gamma$ 与衍射线的米勒指数 h,k,l 之间的关系是相互关联的. 一般情况下不能由一条衍射线单独确定某一个点阵常数. 除非对于正交晶系,从(h00)求 a,从(0k0)求 b,从(00l)求 c. 对于单斜晶系,从(0k0)求 b. 但这一类衍射线很少. 因此,对于低对称晶系必须根据若干条衍射线求解相应晶系的点阵常数.

为了减小偶然误差,必须利用尽可能多的衍射线数据,组合联立方程式组求解点阵常数. 对于三斜晶系,根据式(6.142)在晶面指数已知的情况下,利用 6 条衍射线组成六元联立方程组,求解 6 个点阵常数. 如果实验测得经可靠指标化后有 n 条衍射线,则对于三斜晶系,可组合 $N=C_n^6$ 个联立方程组. 对于单斜晶系,可组合 $N=C_n^4$ 个联立方程组. 对于正交晶系,可组合 $N=C_n^3$ 个联立方程组,求得相应的 N 组点阵参数.

对所求得的全部结果,用抛弃法处理数据求取平均值. 例如,有 N 个 a_j 平均值为 $\bar{a_1}$,将 $|a_j-\bar{a_1}|>p_1\bar{a_1}$ 的 a_j 抛弃,剩下的 N_2 个 a_j 的平均值为 $\bar{a_2}$,再将 $|a_j-\bar{a_2}|>p_2\bar{a_2}$ 的 a_j 抛弃,剩下的 N_3 个 a_j 的平均值 $\bar{a_3}$,继续抛弃……直至抛弃的 a_j 数占 N 的百分数 q 约为 10% 为止. 这里 $p_1,p_2,p_3,\cdots$为设定的偏差百分数,依次减小,例如 50%,20%,10%,5%,2%,1%,…. 对于正交晶系的 $PbBi_4Ti_4O_{15}$. 如误差 $\Delta\theta$ 分别为 0.025°和 0.005°时,所求点阵常数的误差约分别为千分之一和万分之二.

由于联立方程组法计算工作量很大,应使用电子计算机进行数据处理.

6.6.7　应用同步辐射源

利用同步辐射源的高强度和良好准直性的辐射,以及高精密加工的衍射仪,以 Si 为内标,测定了 W 在 298K 的点阵常数 $a=3.165269(19)$ Å,误差为 $3\times10^{-6}\sim6\times10^{-6}$[45].

试样用小于 5μm 粒度的 W 和 5～10μm 的标准 Si(SRM640b),按 W∶Si＝1∶3 的比例均匀混合,W 与 Si 相邻的衍射线强度相近. 应用波长为 1Å 和 1.25Å 的辐射. 试样用少量火棉胶粘接,厚度为 1mm,对入射 X 射线完全吸收. 试样表面经仔细刮平,收集 2θ 为 －60°～＋100°的衍射图谱,实验用高精密加工的衍射仪,2θ 的测量误差为 0.0001°. 取 Si 的点阵常数 $a=5.430825$ Å,求得 W 的点阵常数 $a=3.165269(19)$ Å,与国际晶体学会晶体仪器专业委员会[35] 1960 年建议的 W 的点阵常数 $a=3.16522(9)$ Å 相一致.

参 考 文 献

[1] Иевиньш А Ф, Озел Я К. Прецизионное определение параметров ячейки кристаллов асимметрическим методом. Рига: Изд. АНЛССР, 1956

[2] Azaroff L V, Buerger M J. The Powder Method in X-ray Crystallography. New York: McGraw-Hill, 1958

[3] 许顺生. 金属 X 射线学. 上海:上海科学技术出版社,1962,第 13 章

[4] Хейкер Д М, Зевин Л С. Рентгеновская дифрактометрия. Москва: Физматгиз, 1963

[5] Barrett C S, Massalski T B. Structure of Metals. 3rd Ed., New York: McGraw-Hill, 1966, Chapter 7

[6] Финкель В А. Высокотемпературная рентгенография металлоь. Москва:Металлургия, 1968

[7] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. 2nd Ed., New York: John Wiley & Sons, 1974, Chapter 8

[8] 梁敬魁. 相图与相结构. 下册. 北京:科学出版社,1993

[9] Jenkins R, Snyder R L. Introduction to X-ray powder diffractometry. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996

[10] Newnham R E. 卢绍芳等译. 结构与性能关系. 北京:科学出版社,1983

[11] Winkler H G F. 邹克忠译. 晶体结构和晶体性质. 北京:科学出版社,1960

[12] Бокий Г Б. Кристаллохимия. Москва: МГУ, 1960

[13] Weast R C (Ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 62 Ed. Florida: CRC Press Inc., 1982

[14] Gray D E. American Institute of Physics Handbook. 3rd Ed., NewYork: McGraw-Hill, 1972

[15] Bradley A J, Lu S S (陆学善). J. Inst. Met., 1937(**60**): 319

[16] 梁敬魁. 物理, 1981(**10**):295

[17] Taylor A. X-ray Metallography. New York: John Wiley & Sons, 1961

[18] 陆学善,梁敬魁,张道范. 物理学报, 1980(**29**): 557

[19] Ladell J et al.. J. Appl. Cryst., 1975(**8**): 449

[20] Platbrood G. J. Appl. Cryst., 1983(**16**): 24

[21] Dong C et al.. J. Appl. Cryst., 1999(**32**): 168

[22] 陆学善. 物理学报, 1980(**29**): 273

[23] Beu K E, Scott D L. Acta Cryst., 1962(**15**): 1301

[24] Buerger M J. X-ray Crystallography. New York: John Willey & Sons, 1942, 402 ~ 407

[25] Bradley A J, Jay A H. Proc. Phys. Soc. (London), 1932(**44**): 563

[26] Warren B E. J. Appl. Phys., 1945(**16**): 614

[27] Taylor A, Sinclair H. Proc. Phys. Soc. (London), 1945(**57**): 108, 126

[28] Tempest P A. J. Appl. Cryst., 1977(**10**): 238

[29] Dong C et al.. J. Appl. Cryst., 1999(**32**): 850

[30] Wilson A J C. Proc. Phys. Soc. (London). 1961(**78**): 249; Mathematical Theory of X-ray powder. Eindhoven: Philips Tech Library, 1963

[31] Блохин M A. Физика Рентгеновских Лучей. 2Изл., Москва: ГИТТЛ, 1957

[32] Stranmanis M E, Ievins A. Die Prazisionskestimmung von Gitterkonstanten nach der Asymmetrischen Methode. Berlin: Springer, 1940

[33] Stranmanis M E. J. Appl. Phys., 1949(**20**): 726

[34] 车广灿,梁敬魁. 物理, 1982(**11**): 299

[35] Parrish W. Acta Cryst., 1960(**13**): 838

[36] Nelson J B, Riley D P. Proc. Phys. Soc. (London), 1945(**57**): 160

[37] Cohen M U. Rev. Sci. Instrum., 1935(**6**): 68; 1936(**7**): 155

[38] Popovic S. J. Appl. Cryst., 1971(**4**): 240; 1973(**6**): 122

[39] Halliwell M A G. J. Appl. Cryst., 1972(**5**): 240

[40] Popovic S. Phys. Stat. Sol. (a), 1976(**34**): K91

[41] 郭常霖,马利泰. 物理, 1981(**10**): 683

[42] 郭常霖,马利泰. 科学通报, 1980(**25**): 862;1982(**27**): 467

[43] 郭常霖,黄月鸿. 物理学报, 1981(**30**): 124;1982(**31**): 972

[44] Taylor A, Floyd R W. Acta Cryst., 1950(**3**): 285

[45] Hart M et al.. Appl. Cryst., 1990(**23**): 286; Mater. Res. Symp. Proc., 1989(**143**): 185

第七章　X 射线粉末衍射法测定新相的晶体结构

§7.1　晶体结构粉末法测定的重要性和可能性

物质宏观的物理和化学性质与其组成物质的组分和微观晶体结构密切相关,物质的晶体结构指的是组成物质的组分(原子、离子、分子、……)在三维空间的排列. 由于物质的宏观物理性质在很大程度上取决于其微观结构,对物质晶体结构的了解,将有助于在物质内部微观结构、原子水平的基础上,阐明物质各种性能的机制,对研究物质结构与性能关系规律和探讨不同相形成规律具有重要意义,为改善材料的性能、探索新型材料和促进材料科学的发展提供重要的科学基础. 物质晶体结构的研究一直是凝聚态物理、物理化学和材料科学的重要组成部分.

在通常情况下,晶体结构主要是用 X 射线单晶结构分析方法测定. 然而由于晶体的不完整性,例如孪生、缺陷等的存在,有时难以获得合乎单晶结构分析所需要的尺寸和质量的单晶体. 另一方面生长完整、理想的合乎单晶结构分析要求的晶体,也是一种很费时间和精力的工作. 同时在发现新材料和在新材料的研究过程中,以及通常使用的固体材料亦多属于多晶状态. 为加速研究工作的进展,以及对复合材料和纳米材料等的结构研究,都只能在多晶状态下进行研究和测定其晶体结构. 因此 X 射线粉末衍射法在表征物质的晶体结构,提供结构信息方面具有极其重要的意义和实际应用的价值[1~3].

粉末衍射法是将倒易空间三维衍射数据压缩重叠为一维衍射花样,使得从粉末衍射得到的数据丢失了大量三维结构信息. 一个中等复杂程度的化合物,例如单胞体积为 1000Å^3 左右,对于单晶则大约可收集到 3000～5000 个可观察的衍射强度数据,而对于多晶衍射法,通常只能记录到 100～200 条衍射线. 粉末衍射法晶体结构分析的主要困难在于衍射线的重叠,特别是低对称性、大单胞体积、高角度的衍射线,使得精确确定每一衍射线的强度和位置发生困难. 粉末衍射线的重叠主要来自两方面:(1) 晶体结构本身的对称性,相同晶面间距 d 值的重叠,例如立方晶系的(300)与(221);(410)与(322);(411)与(330);(500)与(430);(510)与(431);(511)与(333);(520)与(432)……等重叠,四方晶系的($50l$)与($43l$);($71l$)与($55l$)……衍射线的重叠. (2) 大量晶面间距相近,晶体不完整引起衍射线宽化和仪器设备分辨率不够所引起的重叠.

衍射线的重叠在早期困扰了粉末衍射法在研究晶体结构方面的应用,近代由

于实验设备条件的改善、大功率 X 射线源和高分辨 X 射线衍射仪的问世、平行光源、同步辐射源和中子衍射的应用,大大提高了粉末衍射图谱的分辨率,对于非等轴晶体可利用热膨胀系数各向异性效应,通过不同温度使重叠峰分离;以及近代计算技术的提高和衍射峰形分析理论的发展和完善;近代物理分析方法的应用,例如选区电子衍射确定晶胞对称性和大小、电子探针分析该物相化学组分、红外(IR)和拉曼(Raman)光谱提供结构中有关基团的信息、穆斯堡尔(Mössbauer)谱提供 Fe 类原子所处位置的对称性和氧化态,二次谐波和压电效应判断晶体是否具有对称中心等. 现代技术的发展使得用粉末衍射法测定比较复杂的新相的晶体结构成为可能. 例如目前已有可能应用 X 射线衍射、同步辐射和中子衍射相结合的方法收集粉末衍射数据,用从头计算法测定单胞体积为 2500Å^3,200 个原子参数的化合物的晶体结构.

多晶衍射晶体结构测定通常遵循如下步骤:新相衍射线的确定,衍射图谱的指标化(见第五章),点阵常数的精确测定(见第六章),单胞的原子数、理想分子式和空间群的确定,等效点系组合和原子参数的测定、里特沃尔德(Rietveld)全谱拟合修正晶体结构和可信度因子的计算(第九章),重要原子间距和键角的计算(§2.8),对于离子晶体键价理论评估结构的合理性,绘制晶体结构图和重要的原子配位基团,以及讨论新相结构与物性和其他晶体结构的关系等.

§7.2　新相晶体结构测定的基础

7.2.1　未知晶体结构的新相所具有的衍射线的确定

这一步骤是非常重要的,它是以后结构分析的基础. 由于有些新相存在的成分或温度范围很窄,或不符合理想化学配比,或形成温度很低,不易合成,获得单一新相的 X 射线粉末衍射照片有困难,或者所得的照片不能完全肯定所有的衍射线(包括最微弱的衍射线)是否都属于新相. 因此最可靠的方法是从相图的研究来确定,即使得不到单相的衍射图谱,也可以正确地、唯一地确定新相所具有的衍射线. 在新相存在区域的周围配制若干与新相相关的两相区试样,从这些照片中可以扣除不属于新相的衍射线(一般是弱线,它相应于周围相关相的强线),唯一地确定新相所应有的衍射线. 例如 $LaGa_6$ 所具有的衍射线,就是用这种方法确定的[4],由于 $LaGa_6$ 是由包晶反应形成,包晶反应温度为 700℃,虽然经长时间热处理,仍难以合成单相试样,$LaGa_6$ 的衍射线只能靠扣除与它相关的 $LaGa_2$ 和 Ga 的衍射线后获得,从而成功地测定了 $LaGa_6$ 的晶体结构.

但是有时由于种种原因,无法确定新相所具有的衍射线. 对于这种情况,通常在开始时可不把微弱的衍射线包括在内,而后再从结构的测定过程中加以补充

确定.

7.2.2　每单胞化合式单位数目的确定

根据指标化的结果,取衍射强度大的,测量精确,属单一面指数,特别是高角度的衍射线,按第六章精确测定点阵常数所述的方法,测定新相的点阵常数. 并根据实验测得的新相密度 ρ(g/cm^3)、化学成分和晶体点阵常数,确定每单胞所含的化合式单位 Z

$$Z = \frac{N_0 \rho V}{M} = \frac{\rho V}{1.66M} \tag{7.1}$$

式中 V 是单胞体积,以 Å^3 表示;M 为新相化合式分子量,N_0 为阿伏伽德罗常数,$N_0 = 6.022045 \times 10^{23}$/mol. 从而可确定每晶胞中所含有的各种原子的数目.

7.2.3　空间群的确定

由于晶体存在微观对称元素(包括螺旋轴及滑移面)和带心点阵,它表现为某一种类型 X 射线衍射线的系统消光. 因此,可以根据衍射线的消光规律来判定该晶体所属的点阵类型和可能的空间群. 在 230 种空间群中,只有简单对称元素并且以初基单胞为基础的 37 种空间群,可以出现全部谱线类型. 剩下的 193 种空间群均有一种或多种系统消光. 根据表 1.15 所列的 120 个 X 射线衍射群的消光规律,将指标化结果,特别是低角度的衍射线的出现规律,与 X 射线群的消光表相比较,就可以确定该晶体属于哪一个 X 射线群. 除个别的 X 射线群只包括一个空间群外,大部分的 X 射线群都包括有两个以上的空间群.

表 7.1 是晶体的某些物理性能与点群的关系. 表 7.1 中相同的数字标志着其物理性能属于同一类型,如光折射、热导率、热膨胀、压缩率这一栏,在 32 个晶体学点群中有五种类型,在表 7.1 中用 1, 2, 3, 4, 5 表示. 同样在其他物理性能的栏目中,相同的数字表示同一类型的某一物理性能,旋光性有 9 种类型,压电性有 16 种类型,而铁电性和热电性只有 3 种类型,倍频效应只有“有(+)无(−)”的区别. 在 32 种点群中只有 15 种点群具有旋光性,它们不具有对称中心. 具有铁电性和热电性的晶体只出现在含有极性轴的 10 种点群. 其中铁电性晶体的自发极化有两个或多个可能的取向, 在电场作用下, 其取向可以改变. 压电性只出现在除了 $O-432$ 点群外的无对称中心的 20 种点群. 倍频效应只在除了 $O-432$,D_6-622 和 D_4-422 点群外的 18 种无对称中心的点群中出现. 因此借助某些物理性能的测量结果来判定晶体所属的点群和是否具有对称中心,进一步减少了晶体可能所属的空间群. 经晶体的物理性能判别后,如果仍有可能属于两种以上空间群的话,晶体结构所属的空间群的最后确定有待于全部原子位置确定之后.

表 7.1　晶体的某些物理性能与点群的关系

晶系	点群				光折射,热导率,热膨胀,压缩率	旋光性	铁电性热电性	压电性	倍频效应
	序号	熊夫利符号*	国际符号	劳厄群					
三斜	1	$\underline{C_1}$	1	$\bar{1}$	1	1	1	1	+
	2	$\boxed{C_i}$	$\bar{1}$	$\bar{1}$	1	–	–	–	–
单斜	3	$\underline{C_2}$	2	$2/m$	2	2	2	2	+
	4	$\underline{C_s}$	m	$2/m$	2	3	3	3	+
	5	$\boxed{C_{2h}}$	$2/m$	$2/m$	2	–	–	–	–
正交	6	D_2	222	mmm	3	4	–	4	+
	7	$\underline{C_{2v}}$	$mm2$	mmm	3	5	2	5	+
	8	$\boxed{D_{2h}}$	mmm	mmm	3	–	–	–	–
四方	9	$\underline{C_4}$	4	$4/m$	4	6	2	6	+
	10	S_4	$\bar{4}$	$4/m$	4	7	–	7	+
	11	$\boxed{C_{4h}}$	$4/m$	$4/m$	4	–	–	–	–
	12	D_4	422	$4/mmm$	4	6	–	8	–
	13	$\underline{C_{4v}}$	$4mm$	$4/mmm$	4	–	2	9	+
	14	D_{2d}	$\bar{4}2m$	$4/mmm$	4	8	–	10	+
	15	$\boxed{D_{4h}}$	$4/mmm$	$4/mmm$	4	–	–	–	–
三角	16	$\underline{C_3}$	3	$\bar{3}$	4	6	2	11	+
	17	$\boxed{C_{3i}}$	$\bar{3}$	$\bar{3}$	4	–	–	–	–
	18	D_3	32	$\bar{3}m$	4	6	–	12	+
	19	$\underline{C_{3v}}$	$3m$	$\bar{3}m$	4	–	2	13	+
	20	$\boxed{D_{3d}}$	$\bar{3}m$	$\bar{3}m$	4	–	–	–	–
六角	21	$\underline{C_6}$	6	$6/m$	4	6	2	6	+
	22	C_{3h}	$\bar{6}$	$6/m$	4	–	–	14	+
	23	$\boxed{C_{6h}}$	$6/m$	$6/m$	4	–	–	–	–
	24	D_6	622	$6/mmm$	4	6	–	8	–
	25	$\underline{C_{6v}}$	$6mm$	$6/mmm$	4	–	2	9	+
	26	D_{3h}	$\bar{6}m2$	$6/mmm$	4	–	–	15	+
	27	$\boxed{D_{6h}}$	$6/mmm$	$6/mmm$	4	–	–	–	–
立方	28	T	23	$m\bar{3}$	5	9	–	16	+
	29	$\boxed{T_h}$	$m3$	$m\bar{3}$	5	–	–	–	–
	30	O	432	$m\bar{3}m$	5	9	–	–	–
	31	T_d	$\bar{4}3m$	$m\bar{3}m$	5	–	–	16	+
	32	$\boxed{O_h}$	$m3m$	$m\bar{3}m$	5	–	–	–	–

* 在熊夫利符号下划横线____为极性点群(10)个，带方框□者为有对称中心的点群(11)个. 其余为非极性和非对称中心的点群(11)个.

如果得到两种以上的空间群,在尝试计算工作中使用电子计算机程序,例如

LAZY 强度计算程序. 同时低对称性空间群可以包括高对称的空间群时,则可以选用对称性最低的空间群进行尝试计算. 因为低对称性的空间群多是由于增加了某些原子的参数,使得高对称空间群某些对称元素消失. 当原子位置确定后,再进行判断是否可以增加某些对称元素,最后确定待测晶体真正所属的空间群. 如果可能的几种空间群不能相互包括时,则应根据实际研究对象加以考虑. 例如金属合金的结构,通常可认为刚球排列,一般说来具有较高的对称性,可以从高对称性的空间群着手尝试.

7.2.4　理想化合式的确定

根据单胞所含有的各种原子数目和晶体所属空间群的各个等效点系的等效点数,可以初步考虑各种原子可能占据的等效点系. 在理想情况下,应选择等效点数与单胞中原子数目相同的等效点系,一种原子可以占据两种以上的等效点系. 除无序固溶体外,同一不带原子参数的等效点系不能被两种原子所占据.

在实际晶体中有时化合物存在的实际成分范围并不包括理想化合式,特别是在金属合金中可遇到. 如 Mn－Ga 二元系[5]中的 ε 相,γ 相和 φ 相,根据所属空间群和等效点数,其理想化学配比成分应分别相应为 Mn_3Ga, MnGa 和 $MnGa_4$,但它们的均匀范围分别含 Ga 量为 27～30at%(理想成分为 25at% Ga),37～45at%(理想成分为 50at% Ga)和 77at% 附近(理想成分为 80at% Ga),均不包括理想化学式成分. Ni－Ga 二元系中新型 γ 黄铜结构,其理想化合式为 $NiGa_4$[6],为了满足 γ 相对每单胞价电子数的要求,其单相成分为 21.2at% Ni(理想成分为 20at% Ni). Al－Cu二元系中的 θ 相[7],以及 Al－Cr 系统中的 β 相[8],其存在的成分范围,均不包括相应的理想化合式 $CuAl_2$ 和 Cr_2Al. 实际成分偏离理想化合式的原因,利普森(Lipson)和威尔森(Wilson)[9]用一般热力学原理加以解释. 假设 α 相的自由能随成分的变化关系曲线的最小值,虽然在理想化学配比成分处,但与其邻近的 β 相和 γ 相的自由能曲线分别低于和高于 α 相的最低值,如图 7.1 所示. 在这种情况下,

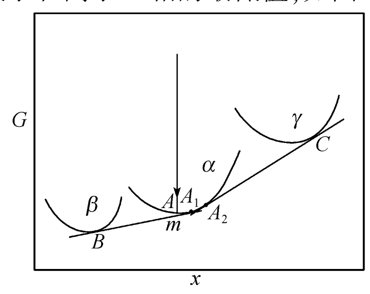


图 7.1　α,β,γ 的相对自由能 G 随成分 x 的变化

β 相和 α 相公切线交于 α 相的 A_1 点,γ 相和 α 相公切线交于 α 相的 A_2 点,它们位于 α 相最小值 A 点的右边. 在这种情况下,α 相的成分边界在 A_1 和 A_2 之间,不包括 α 相理想成分自由能的最小值 A 点

当绘制自由能的公切线时即可发现,成分为理想化合式(简单化学配比)α 相的自由能 A 高于相当于同一成分 $\alpha+\beta$ 两相的自由能联线上的 m 点. 根据稳定相自由能最低的原理,成分为理想化学配比的 α 相应分解为成分为 B 的 β 相和成分为 A_1 的 α 的混合物. A_1 偏离了 α 相的理想化学配比. 同理,与 γ 相相平衡的 α 相的成分为 A_2,α 相单相区的成分范围在 A_1 和 A_2 之间. 因此,α 相的理想化学配比成分 A 并不包括在 α 单相区内. 应该指出,这种情况仅发生在相邻的 β 相和 γ 相的自由能曲线的最小值,一个大于 α 相的最小值,另一个小于 α 相的最小值的体系. 如果 β 相和 γ 相的自由能都高于或都低于 α 相时,则 α 相的稳定化学成分应是理想化合式,即各元素之间存在简单的整数比. 对于理想化合式不在单相均匀区内的晶体,其理想化合式只能通过所属空间群的等效点系的等效点数目来确定.

§7.3　晶体结构测定的经验方法

7.3.1　同构型法

在无机化合物和金属间化合物中存在有许多化学组分不同,但具有相同结构的化合物,即具有同构型结构,例如存在众多的不同组分的 ABO_3 钙钛矿型化合物. 在新材料探索研究过程中,可能会发现结构未知的新化合物. 对于新化合物结构的测定,首先应检查其是否与某一已知结构的化合物属同构型. 当未知结构化合物的理想化合式、点阵常数和空间群被确定之后,可根据每单胞中所含的不同原子的数目,这些元素在周期表中的位置,以及物理、化学性能,估计化学键的性质、键长、键角等. 在无机化合物晶体结构数据库(inorganic crystal structure database, ICSD)[10],或结构报告(structural reports)[11]和有关晶体衍射数据汇编[12,13]等资料中,查找化合式和点阵常数相似,空间群相同的物质,尔后对两者的衍射图谱进行比较. 如果找到衍射图谱相似,晶体结构已知的同构型化合物,则十分容易确定结构未知的新相的原子分布和粗略位置,并通过里特沃尔德(Rietveld)全谱拟合修正晶体结构. 实际上有许多新相的晶体结构是用这种方法测定的.

从水溶液中生长出来的单晶体,例如 $Li_2K(IO_3)_3$,虽然从其外形看十分完整,但均系孪生[14]. 用这种晶体进行单晶结构分析,经多次实验,无法解出$Li_2K(IO_3)_3$ 的晶体结构. $Li_2Rb(IO_3)_3$ 的晶体结构已用单晶结构分析法测定[15],属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,$Z=4$,点阵常数为 $a=11.129Å$,$b=11.121Å$,$c=8.333Å$,$\beta=111.64°$. $Li_2K(IO_3)_3$ 的粉末衍射数据经指标化,其可能的空间群之一为 $P2_1/c$,晶体的点阵常数 $a=11.198Å$,$b=11.046Å$,$c=8.254Å$,$\beta=111.53°$,与 $Li_2Rb(IO_3)_3$ 相近. 随后将 $Li_2K(IO_3)_3$ 与 $Li_2Rb(IO_3)_3$ 的粉末衍射图谱进行比较,确定两者属于同构型结构,成功地解出了由于晶体孪生无法用单晶进行结构分析方法测定的

$Li_2K(IO_3)_3$ 和 $Li_2(NH_4)(IO_3)_3$ 的晶体结构[16].

$Cr_2(MoO_4)_3$ 与 $Fe_2(MoO_4)_3$,Ba_2ReO_5 与 Cs_2DyCl_5 均为同构型结构. $Cr_2(MoO_4)_3$ 的晶体结构[17]和 Ba_2ReO_5 晶体结构[18]等也是通过同构型法测定的.

对于新相晶体结构的测定,首先应考虑同构型法,它可以避免许多不必要的工作,而收到事半功倍之效.

7.3.2　傅里叶(Fourier)差值法

对于中等复杂的晶体结构,在大多数情况下,由于衍射谱线的重叠,难以确定重叠峰的每一个晶面(hkl)的衍射强度的观察值. 但如果结构中的大部分原子的位置已被确定,经里特沃尔德全谱拟合法修正后,根据实验衍射图谱强度的观察值和计算强度的差值,进行差值傅里叶合成. 差值傅里叶合成法是采用已知结构部分计算得的相角,以及观察的结构振幅实验值$|F_0|$和计算振幅$|F_c|$的差值为模所进行的模的傅里叶合成. 由于取差值,计算与观察的结构振幅的傅里叶合成的级数断尾效应趋于相互抵消. 因此差值傅里叶合成可发现失落的剩余原子. 它广泛应用于测定大量母结构已知的衍生化合物晶体结构,沸石笼状物中吸附分子的位置,以及复杂氧化物中轻原子的位置等的测定.

例如,大多数沸石骨架的原子位置已被测定和修正,因此可以根据实验观察到的衍射强度和沸石骨架原子的计算强度,用差值傅里叶合成法成功地测定了沸石笼中所吸附分子的占位[19,20]. 钾镓沸石催化剂($K_{10.3}Ga_{10.3}Si_{25.7}O_{72}$,KGaL)与钾铝沸石(KAlL)属同构型结构,用中子粉末衍射方法收集了氘化吡啶 KGaL 的20°到120°的衍射线强度,以 KAlL 的晶体结构作为模型,修正了 KGaL 骨架的晶体结构,用差值傅里叶合成法测定了氘化吡啶(C_5H_5N)在 KGaL 晶体笼中的位置,如图7.2 所示[19].

参考文献[21]中用中子时间飞行高分辨粉末衍射仪收集了 $DTaWO_6$ 在20K和300K,面间距 d 为0.52~2.42Å 范围的中子衍射图谱. 经指标化属立方晶系,根据消光规律, 空间群为 $Fd3m$,点阵常数 a 分别为10.4269Å(20K)和10.4281Å(300K). 每单胞含8个化合式单位. 分子式为 $A_2B_2X_7$,空间群为 $Fd3m$ 的立方焦绿石型结构,可看成由 B_2X_6 共顶八面体骨架部分和位于由骨架 B_2X_6 组成的结构通道中的 A_2X 二部分所组成. 图7.3 是焦绿石型 B_2X_6 共顶八面体骨架沿[110]方向投影图示. 在 $DTaWO_6$ 结构中,如 Ta 与 W 无序分布,则$(Ta,W)_2O_6$ 可视为焦绿石型 B_2X_6 共顶八面体骨架基团,经里特沃尔德法修正获得了 $DTaWO_6$ 的骨架结构,通过差值傅里叶合成,经修正后 D 占据通道48(f)等效点系,占有率为1/6,D 与近邻 O 的间距为1.024Å,D-D 最近邻的距离为2.653Å,D 在管道中为平行[110]方向的螺旋线.

差值傅里叶法虽然不适用求解全新的未知结构化合物的晶体结构. 但当化合物中的重原子位置用其他方法被确定后,仍可用差值傅里叶法测定剩余的原子

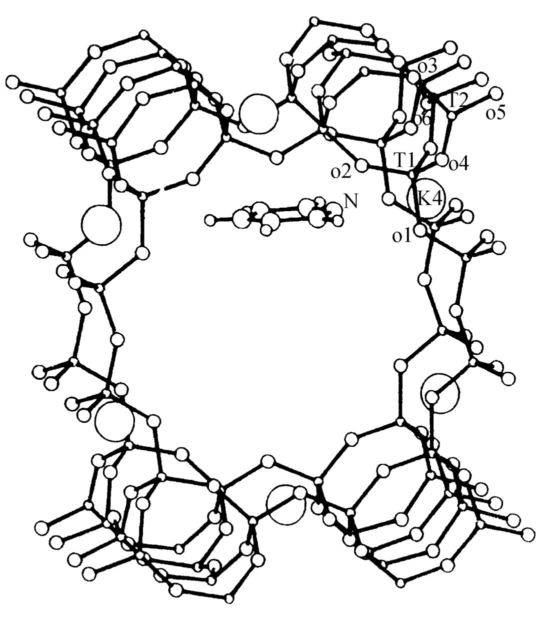


图 7.2　单个吡啶(C_5H_5N)分子在沿 z 轴投影的 KGaL 沸石通道中的位置

T_1,T_2 为无序的 Ga/Si 离子

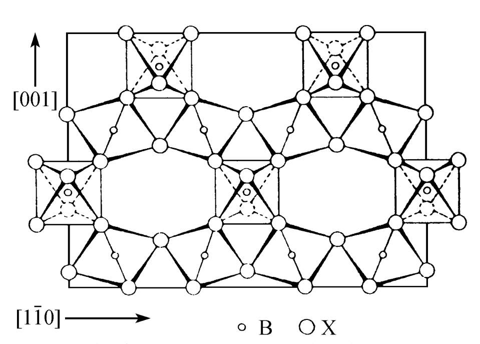


图 7.3　焦绿石型结构中 B_2X_6 共顶八面体骨架沿[110]投影示意图

(包括轻原子)位置. 例如 $Nd(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ 晶体结构[22]和 $KCaPO_4 \cdot H_2O$ 晶体结构[23]的测定. $Nd(OH)_2NO_3 \cdot H_2O$ 的 X 射线粉末衍射数据经指标化属单斜晶系,点阵常数 $a = 20.994(4)$ Å,$b = 3.875(2)$ Å,$c = 6.282(2)$ Å,$\beta = 113.73(3)°$,面指数(hkl), 只出现 $h + k = 2n$ 的衍射线, 假设空间群为 $C2/m$,每单胞的化合式单位为 4. Nd 的位置根据 70 条被单一指标化的衍射线,用帕特森(Patterson)函数法测定,剩余的 OH^-,NO_3^- 离子和 H_2O 分子的位置根据 212 条衍射线,用差值傅里叶法测定,经里特沃尔德法修正后,剩差因子 R_F 为 0.07,R_B 为 0.11,R_{WP} 为 0.19. $KCaPO_4 \cdot H_2O$ 的 X 射线粉末衍射图谱经指标化后属单斜晶系,面指数(hkl), 只出现 $h + k = 2n$ 的衍射线, 假设空间群为 $C2/m$,点阵常数 $a = 7.5834(9)$ Å,$b =$

8.1568(11)Å,c=7.6541(8)Å,β=102.975(9)°,每单胞含4个化合式单位. 根据92条被单一指标化的衍射线的积分强度,用帕特森重原子法测得K,Ca,P的原子位置,用差值傅里叶法,根据222条衍射线,测定剩余的氧离子和H_2O分子的位置,经里特沃尔德法修正后,剩差因子R_F=4.6%,R_B=5.4%,R_{WP}=13.7%, $KCaPO_4\cdot H_2O$晶体结构的透视图见7.4.

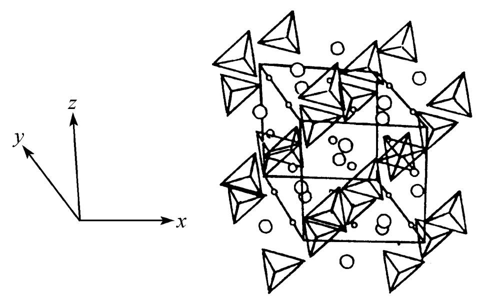


图7.4　$KCaPO_4\cdot H_2O$晶体结构透视图[23]

图中只画出PO_4四面体. CaO_8和KO_8被省略,

小圆圈为Ca,中圈为K,大圈为H_2O

7.3.3　尝试法

尝试法是假设一个结构模型,使计算的衍射强度与实验观察的结果相符合,尝试法测定晶体结构十分费时,甚至有时徒劳无功. 但在早期,对于具有新的结构类型化合物晶体结构的测定,它仍是经常被采用的一种方法. 合理结构模型的提出,需要较多的结构化学,配位化学,固体物理等知识. 对于有经验的结构分析工作者,在晶体所属的空间群和每单胞所含的原子数被确定之后,一般可根据衍射线强度分布的特点、附加消光规律、原子半径、点阵常数、各组分之间的化学键性质、可能形成的键角和键长、配位多面体等有关因素进行综合考虑,排除不合适的等效点系组合,确定可能的等效点系组合,并确定原子参数.

1. 根据衍射强度分布规律,寻找等效点系的组合

衍射线的强度是反映各种原子在晶胞中的排列,它是测定晶体结构的依据. 根据衍射强度分布的基本规律,抓住特点,可以有效地推论原子所占据的等效点系和等效点系的组合.

每一个空间群都包括有若干种等效点系,有的等效点系是一般位置,具有参数,原子可以多次占据具有不同原子参数的同一等效点系,因此在考虑晶体结构时等效点系的组合是很复杂的. 对于未知结构的晶体,不同原子占据空间群的哪些等效点,这对粉末衍射法测定晶体结构没有固定的步骤可遵循,一般用尝试法. 但是分析已知结构的测定过程,仍有一些方法可供确定等效点系组合和假设结构模型时参考.

(1) 晶体结构是由某一种基本单胞所导生出来的超结构或畸变型结构

导生结构的强衍射线与由其导出的基本单胞相似,所不同的仅仅是由于原子或分子移动,晶胞畸变,对称性降低,衍射线发生劈裂,或是不同原子排列的有序化,出现微弱的超结构衍射线. 所以,这类结构可以从基本单胞的结构推导出等效点系的组合和原子位置.

(i) 由于原子或空位有序形成金属间化合物的结构

例一　$(Ni,Co)_3Al_4$ 晶体结构的测定[24]. $(Ni,Co)_3Al_4$ 是 Al-Ni-Co 三元系中的一个三元化合物,其粉末衍射数据和指标化结果见表 7.2. 从表 7.2 可见,所出现的衍射线都符合 $h^2+k^2+l^2=2n$ 这个条件,可以确定晶体属体心立方结构,点阵常数 $a=11.3962$Å. 强度较大的衍射线包括四条强度最大的衍射线的面指数均为 4 的倍数. 如果把面指数(hkl)被 4 整除后的面指数$(h_0k_0l_0)$为基本单胞的面指数,则面指数符合 $h_0^2+k_0^2+l_0^2=2n$ 这个条件的衍射线为最强线,此外还存在 $h_0^2+k_0^2+l_0^2=2n+1$ 衍射强度稍弱的线. 这显然相当于 CsCl 型结构的衍射规律,因此可以假设$(Ni,Co)_3Al_4$ 的晶体结构是从 CsCl 型结构的基本单胞导生出来的超结构. 基本单胞的点阵常数 $a_0=a/4\approx2.849$Å,这与常见的 CsCl 型结构的点阵常数相近. 由此可见,$(Ni,Co)_3Al_4$ 的晶体结构是由 $4\times4\times4$ 个 CsCl 型的基本单胞所组成. $(Ni,Co)_3Al_4$ 的密度为 5.06g/cm^3, $Z=16$,每单胞含 64 个 Al 和 48 个(Ni,Co),Ni 与 Co 无序分布,以及 16 个空位. 衍射线出现的规律为

$$
\begin{array}{ll}
h\,0\,0 & h=4n,\\
h\,h\,0 & h=4n,\\
h\,k\,0 & h=4n, k=4n,\\
h\,h\,h & h=4n,\\
h\,h\,l & h=2n+1, l=4n+2, 2h+l=4n,\\
 & \text{或 } h=4n, l=4n,\\
h\,k\,l & h=2n+1, k=2n+1, l=4n+2.
\end{array}
$$

符合这种指数出现规律的空间群有三种:$T_d^6-I\bar{4}3d$, O^8-I4_132 和 $O_h^{10}-Ia3d$. 16 个空位如果属于同一个等效点系,而上述三种空间群中含有等效点数为 16 的等效点系的空间群只有 $O_h^{10}-Ia3d$;可以作为 64 个基本单胞 CsCl 型小立方体角位置的只有16(a) +48(f),可作为体心位置的只有 16(b) +48(g). 因此只有两种分布方式,一种是 Al 原子占据小立方体的角位置,(Ni,Co)无序分布在 48(g)位置,16(b)空缺. 另一种 Al 原子占据小立方体的心位置,(Ni,Co)无序分布在48(f),16(a)为空缺. 经尝试计算,第一种分布方案是正确的,即 64Al 占据 16(a) +48(f),48(Ni,Co)无序占据 48(g),16(b)为空位. 图 7.5 表示在理想情况下,$z=1/8$, $3/8$, $5/8$, $7/8$ 四个平面上结构单位心位置的分布情况,空圈代表空位,实圈代表Ni/Co原子占据的位置. 表 7.2 列出了 $x_f=0.010$ 和 $x_g=0.369$ 时的衍射强度的计算值,计算强度小于 0.2% 未列入.

表 7.2　$(Ni,Co)_3Al_4$ 的粉末衍射数据（CoKα 辐射）

强度	hkl	$h^2+k^2+l^2$	$h_0k_0l_0$	$h_0^2+k_0^2+l_0^2$	d_{obs}/Å	d_{calc}/Å	I_{calc}
M^+	211	6			4.660	4.652	49.82
M[4]	321	14			3.047	3.046	38.86
M^-	400	16	100	1	2.850	2.849	17.42
Vf[7]	332	22			2.410	2.430	2.02
M^+	521	30			2.081	2.081	41.42
VVS[1]	440	32	110	2	2.015	2.015	338.71
M	611,532	38			1.8493	1.8487	27.20
Vf	631	46			1.6802	1.6803	1.63
W^-	444	48	111	3	1.6443	1.6449	4.08
W^+	721,633,552	54			1.5506	1.5508	14.46
W	732,651	62			1.4472	1.4473	7.41
S[3]	800	64	200	4	1.4245	1.4245	84.77
W[5]	653	70			1.3619	1.3621	14.16
W^-	752	78			1.2903	1.2904	5.90
W^-	840	80	210	5	1.2740	1.2741	5.71
M	921,761,655	86			1.2288	1.2289	28.00
W	932,763	94			1.1754	1.1754	13.43
VS[2]	844	96	211	6	1.1631	1.1631	254.14
M	10.31,952,765	110			1.0866	1.0866	34.54
M	10.33,961	118			1.0491	1.0491	24.95
M	11.21,10.51,963	126			1.0153	1.0153	31.69
S	880	128	220	8	1.0073	1.0073	158.86
W	11.32,10.53,972,776	134			0.9844	0.9845	10.15
W^+	965	142			0.9564	0.9563	19.51
W^+	12.00,884	144	300,221	9	0.9497	0.9497	12.64
f[6]	11.52,10.71,10.55	150			0.9305	0.9305	12.20

1）VVS 为极强；2）VS 为非常强；3）S 为强；4）M 为中；5）W 为弱；6）f 为微；7）Vf 为甚微.

第四层　　第三层　　第二层　　第一层

图 7.5　$(Ni,Co)_3Al_4$ 结构单位心位置在各层平面上的分布，空圈为空位，实圈为（Ni/Co）

例二　$NiGa_4$ 的晶体结构是一种由空位控制的新型 γ 黄铜相[6]，全部粉末衍射线可用立方晶系指标化，所出现的衍射线均符合 $h+k+l=2n$ 这一条件，不存在任何其他消光规律. 可认为 $NiGa_4$ 的结构属于体心立方点阵，可能的空间群有：T^3-I23，T^5-I2_13，T_h^5-Im3，$T_d^3-I\bar{4}3m$，O^5-I432，O_h^9-Im3m，点阵常数 $a=$

8.4295Å. 根据衍射线强度分布的特点,分析与 γ 相的异同, $h^2+k^2+l^2=18,36,54,72,90,108$ 等衍射线的强度都较强,即在 $x=1/3$ 附近平面原子数目较多,因此可以推论 $NiGa_4$ 是由 3×3×3 个 CsCl 型基本单胞所组成($a_0=a/3=2.81$ Å). 根据密度和化学成分测定值确定,在理想情况下每单胞应含有 40 个原子(8Ni + 32Ga). 在可能的六种空间群中,由于排除了 6(b)等效点系(等效点数为 6)被利用的可能性,因此等效点系可能的组合方式有四种:

(1)8 +8 +8 +8 +8

(2)8 +8 +24

(3)8 +8 +12 +12

(4)8 +16 +16

从六种可能空间群的等效点系的原子位置可知,所有可能的等效点系的组合见表 7.3.

表 7.3　$NiGa_4$ 可能占据等效点系的组合

<table>
<tr><th>空间群 / 原子</th><th>T^3-$I23$</th><th>T^5-$I2_13$</th><th>T_d^3-$I\bar{4}3m$</th><th>T_h^5-$Im3$</th><th>O^5-$I432$</th><th>O_h^9-$Im3m$</th></tr>
<tr><td>8Ni</td><td>8(c)</td><td>8(a)</td><td>8(c)</td><td>8(c)</td><td>8(c)</td><td>8(c)</td></tr>
<tr><td rowspan="5">32Ga</td><td>8(c) +8(c) +8(c) +8(c)</td><td>8(a) +8(a) +8(a) +8(a)</td><td>8(c) +8(c) +8(c) +8(c)</td><td>16(f) +16(f)</td><td>16(f) +16(f)</td><td>16(f) +16(f)</td></tr>
<tr><td>8(c) +12(d) +12(e)</td><td>8(a) +12(b) +12(b)</td><td>8(c) +12(d) +12(e)</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>8(c) +12(d) +12(d)</td><td>8(a) +24(c)</td><td>8(c) +12(e) +12(e)</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>8(c) +12(e) +12(e)</td><td></td><td>8(c) +24(f)</td><td></td><td></td><td></td></tr>
<tr><td>8(c) +24(f)</td><td></td><td>8(c) +24(g)</td><td></td><td></td><td></td></tr>
</table>

从表 7.3 和各等效点系的原子位置来看,对于 $NiGa_4$ 的晶体结构可将六种可能的空间群分为两类. 第一类包括 $Im3$, $Im3m$, $I432$ 三个空间群,8Ni 占据的 8(c)等效点系的原子坐标为 $\left(0\ 0\ 0;\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)+\left(\frac{1}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{1}{4};\frac{1}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{3}{4};\frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\ \frac{3}{4};\frac{3}{4}\ \frac{3}{4}\ \frac{1}{4}\right)$ 没有可变参数,而 32Ga 占据 16(f) +16(f). 根据衍射线出现的特点,晶胞应该是由 γ 黄铜畸变而来. 显然,第一类等效点系的组合与这一结构模型相矛盾. 因此,可以排除这种组合方式.

第二类包括 $I23$, $I2_13$, $I\bar{4}3m$ 三种空间群,它们的特点是:8Ni 与 32Ga 原子所占据的等效点系都有可变的原子位置参数.

比较 $I23$ 和 $I\bar{4}3m$ 两种空间群等效点系的原子位置后,可以发现 $I23$ 空间群

的12(d)等效点系与$I\bar{4}3m$的12(e)相同,同时,I23空间群的24(f)等效点系的原子位置参数(x,y,z),当x=y时,它与$I\bar{4}3m$中的24(g)等效点系原子参数(x,y,z)等同. I23空间群的12(e)等效点系的原子参数$\left(x,\frac{1}{2},0\right)$,当x=1/4时,它等同于$I\bar{4}3m$空间群的12($d$)等效点系$\left(\frac{1}{4},\frac{1}{2},0\right)$. 而$I\bar{4}3m$的24($f$)等效点系有一半与I23的12($e$)相同,因此,用变换原子参数尝试确定晶体结构时,I23空间群基本上概括了$I\bar{4}3m$空间群,即当原子参数取特殊值时,它就转化为$I\bar{4}3m$空间群.

考虑到$NiGa_4$的晶体结构与γ黄铜结构的相似性,$I2_13$空间群的等效点系的任何一种组合与γ黄铜结构的差异都很大,可以排除$I2_13$空间群.

用空间群I23,经衍射强度的尝试计算,8Ni占据8(c)(x=0.3345),32Ga分别占据8(c)(x=0.1668),12(d)(x=0.3524)和12(e)(x=0.2518). 计算与观察的衍射强度符合,在理想情况下,晶胞中存在12个空位,分布于基本体心立方体的心位置. 图7.6是$NiGa_4$晶体结构透视图.

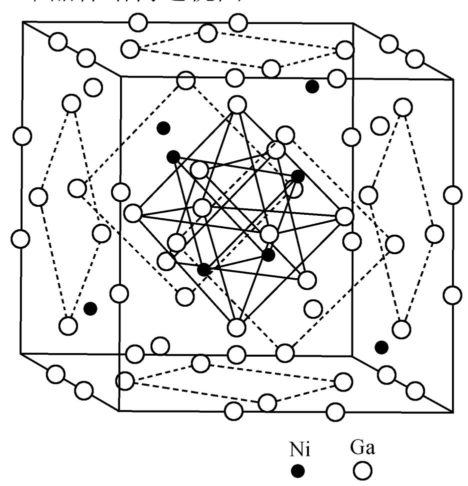


图7.6　$NiGa_4$晶体结构透视图

对于$NiGa_4$晶体结构的理想成分,每个晶胞含有40个原子,与典型的γ黄铜[25](空间群为$I\bar{4}3m$,每单胞有52个原子)结构相比,既有相似之处,又有差异. 图7.7示出的是这两种结构在垂直于x轴不同截面上的原子分布的比较,x分别接近于$0,\frac{1}{6},\frac{1}{4},\frac{1}{3},\frac{1}{2},\frac{2}{3},\frac{3}{4},\frac{5}{6}$. 这两种结构都是由3×3×3=27个基本立方体所构成,基本立方体的边长相近. 体心立方晶胞的顶角和体心位置都没有被原子所占据. 在$NiGa_4$结构中的40个原子,其中有28个原子的位置与γ黄铜结构基本相同,但在x~1/6,1/2,5/6的平面内存在着12个空位,即图7.7中的$B_1,B_2,\cdots$,

B_{12}位置. 它们相当于基本立方体的体心位置,相当于 γ 黄铜 24(g)等效点系的一半空着,这就使 γ 黄铜结构中占据 24(g)等效点系的另一半处于基本立方体的角位置上的原子产生位移. 在 x = 0 平面内,4 个原子由在 γ 黄铜结构中的 A_1—A_4 位置移动到在 $NiGa_4$ 结构中的 A'_1—A'_4 位置. 在 x ~ 1/3,2/3 平面上的 8 个原子移动出该平面,其中 4 个原子移动到 $x \approx \frac{1}{2}$平面内,而另外 4 个原子分别移动到 x ~ 1/4 与 3/4 的平面,从而破坏了 γ 黄铜的 $I\bar{4}3m$ 的对称性,使 $NiGa_4$ 晶体转变成空间群为 I23,在理想情况下具有 12 个空位的一种新型的 γ 黄铜畸变结构.

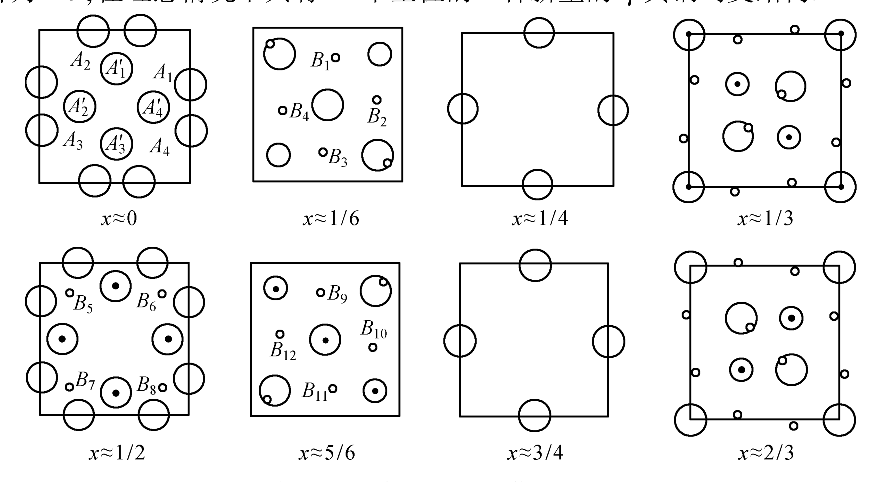


图 7.7　$NiGa_4$(大 ◯ Ga,中○Ni)和 γ 黄铜 Cu_5Zn_8(小○Cu ●Zn)两种晶体结构垂直于 x 轴不同截面原子分布的比较

(ii) 由基本单胞衍生的无机化合物的晶体结构

在无机化合物中同样也存在着一类由基本单胞堆垛或/和畸变而形成的结构,它们或是由于原子或结构空位分布有序,或是由于原子位移偏离理想位置和晶胞畸变而形成的新结构.

例一　在 $Y_2O_3 - BaO - CuO$ 体系中高临界转变温度($T_c > 90K$)的超导相 $YBa_2Cu_3O_{9-x}$(x = 2 ~ 2.5),它就是以钙钛矿 ABO_3 型为基本单胞堆垛起来而形成的结构. 图 7.8 是 $YBa_2Cu_3O_7$ 的粉末衍射图谱[26] 指标化结果属正交晶系,a = 3.823Å, b = 3.887Å, c = 11.680Å. 没有系统消光,可能的空间群有 Pmmm, Pmm2 和 P222 三种. 从图 7.8 可见,如果把劈裂为双线的一对线看成是一条衍射线,则其结构的边长约为 3.88Å 的钙钛矿结构. 每条衍射强度较强的衍射线劈裂为分布均匀的两条衍射线,可以设想它是由于钙钛矿型结构发生畸变,其边长不完全相等所致. 第一条很弱衍射线 $d_1 \approx 11.68$Å,它约为基本单胞边长的三倍,因此进而可以认为 $YBa_2Cu_3O_7$ 的晶体结构是沿 z 轴由三个 $ABO_{3-\delta}$钙钛矿型为基本单胞

堆垛而成，同时相当于 ABO_3 钙钛矿型结构中的 A 原子（$2Ba+Y$）分布有序和/或 $2Ba$ 原子沿 z 轴偏离理想位置，以及占据 B 位置的三个 Cu 原子中的两个也可能发生沿 z 轴的位移，从而产生除基本衍射线外能被指标化的微弱衍射线. 如果 $YBa_2Cu_3O_{9-x}$ 中含有 7 个氧离子，则结构存在两个氧空位. 根据衍射强度分布的特点和该晶体所属空间群的等效点系，可以推导得 $YBa_2Cu_3O_7$ 粗略的晶体结构. 至于 $2Ba$，$2Cu$ 和 $6O$ 的原子参数以及空位的分布等，则有待中子衍射和精确的 X 射线衍射强度确定.

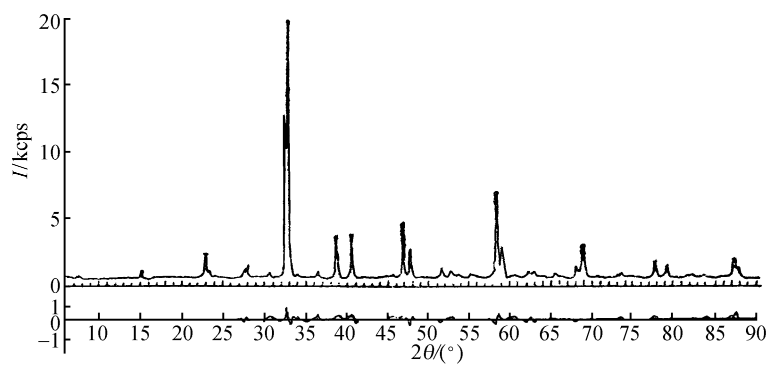


图 7.8　$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ X 射线粉末衍射图谱，下部为结构拟合偏差曲线

例二　从 α-$LiIO_3$ 结构衍生出一系列结构，图 7.9 是一系列碘酸盐的吉尼尔－德沃尔夫衍射照片的示意图. 由于阳离子的性质（电价、极化能力，离子半径等）和空位分布不同等原因，而形成一系列相座图案相似的畸变型结构. 其晶体结构所属的空间群和点阵常数见表 7.4.

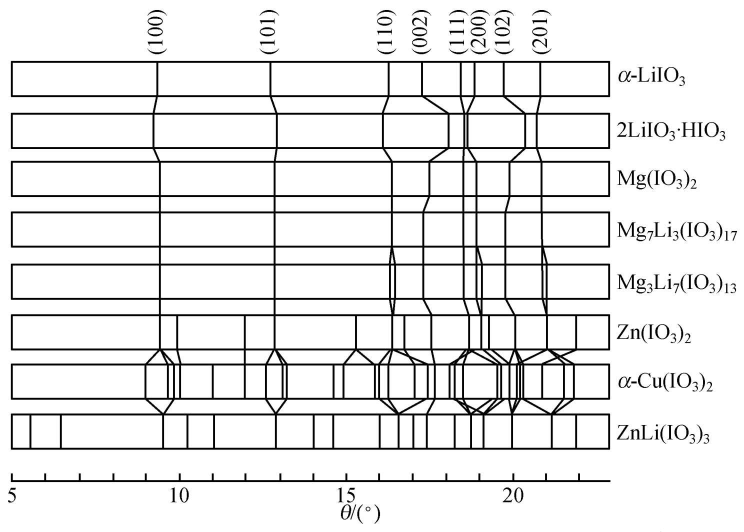


图 7.9　α-$LiIO_3$ 衍生结构的吉尼尔－德沃尔夫衍射照片示意图

表 7.4　相座图案与 α-$LiIO_3$ 相似的碘酸盐的晶体结构

化合物	空间群	点阵常数	参考文献
α-$LiIO_3$	$P6_3$	$a=5.481$Å, $c=5.171$Å	[27,28]
$2LiIO_3 \cdot HIO_3$	$P6_3$	$a=5.555$Å, $c=4.953$Å	[29]
$Mg(IO_3)_2$	$P6_3$	$a=5.478$Å, $c=5.128$Å	[30]
$Mg_7Li_3(IO_3)_{17}$ ($Mg(IO_3)_2$ 基固溶体)	$P6_3$ 沿 z 轴畸变	$a=5.476$Å, $c=5.167$Å	[31]
$Mg_3Li_7(IO_3)_{13}$ ($LiIO_3$ 基固溶体)	$P112_1$	$a=b=5.476$Å, $c=5.169$Å, $\gamma=120°22'$	[31]
$Zn(IO_3)_2$	$P112_1$	$a=5.469$Å, $b=2a=10.938$Å, $c=5.1158$Å, $\gamma=120°$	[32]
α-$Cu(IO_3)_2$	$P112_1$	$a=5.569$Å, $b=9.270$Å, $c=5.111$Å, $\gamma=95.82°$	[33]

$2LiIO_3 \cdot HIO_3$ 是 $LiIO_3$-HIO_3 体系中的一个独立二元化合物,它与 α-$LiIO_3$ 虽属同构型结构,但当晶格中(1/3)Li^+ 离子被 H^+ 离子替代时,由于 H^+ 离子的作用,IO_3^- 基团沿 x-y 平面展大,沿 z 轴方向的分量缩短,导致了点阵常数 a 增大,c 缩小,由于结构的这一特点,它与 α-$LiIO_3$ 虽属同构型,但相互溶解度很小.

$Mg(IO_3)_2$ 与 α-$LiIO_3$ 相比,所不同的是 Mg^{2+} 离子只占据 $P6_3$ 空间群 2(a)等效位置的一半,另一半为空位,结构空位的分布基本上是无序的,引起了点阵常数 c 的缩小. 当 $LiIO_3$ 溶入,形成以 $Mg(IO_3)_2$ 为基的固溶体时,结构空位、Mg^{2+}、Li^+ 离子在晶格中不均匀分布和局部富集,IO_3^- 基团沿 z 轴不均匀地偏离,使点阵常数 c 产生差别. 因此在吉尼尔-德沃尔夫 X 射线粉末衍射照片上,面指数 $l>h,k$ 的衍射线宽而弥散. 有时由于空位等的有规则密集,(002)衍射线劈裂为两条. $LiIO_3$ 继续增加,空位富集现象渐趋消失,Mg^{2+},Li^+,结构空位的分布渐趋均匀. 成分为 $MgLi(IO_3)_3$ 的缓冷固溶体,具有与 α-$LiIO_3$ 同构型结构,空间群为 $P6_3$,结构畸变消失. 当 $LiIO_3$ 含量继续增加,当含 10～40mol% $Mg(IO_3)_2$ 的 $LiIO_3$ 基固溶体时,则 IO_3^- 基团沿 x-y 平面发生移动,偏离 6_3 对称轴,晶体沿 x-y 平面发生畸变,$\gamma \neq 120°$. 空间群转变为 $P112_1$,属单斜晶系.

$Zn(IO_3)_2$ 的相座图案与 α-$LiIO_3$ 相似,由于 Zn^{2+} 和空位在晶体中的有序分布,引起 IO_3^- 基团在 x-y 平面偏离 6_3 轴的对称位置,基本单胞中两个 IO_3^- 基团偏离的方向和程度不相同,因此使得 $Zn(IO_3)_2$ 的单胞加大一倍,$b=2a$,出现超结构衍射线,晶体空间群从 $P6_3$ 降到 $P112_1$. 为符合该空间群等效点系位置的要求,单胞的原点沿 y 轴平移(1/4)b.

仔细分析 α-$Cu(IO_3)_2$ 的晶体结构,可以看出 IO_3^- 基团在晶格中的位置与 α-$LiIO_3$ 相似. 只是由于 $a \neq b$,同时也不成为整数倍,且 $\gamma \neq 120°$. 因此,在粉末衍

射照片上多出现一系列衍射线,但衍射线之间仍存在有对应关系.

因此,未知相的衍射线如果能够找到它与某一基本结构的对应关系,则不难确定其等效点系的组合和原子在空间初略的分布. 而一系列碘酸盐的晶体结构就是根据 α-$LiIO_3$ 的结构推导出来的.

(2)根据等效点系的附加消光规律和衍射强度特征,确定等效点系的组合.

例一　Mn_3Ga 晶体,Fe$K\alpha$ 辐射所得到粉末衍射数据见表 7.5.

表 7.5　Mn_3Ga 的粉末衍射数据[34]

hkl	I_{obs}	I_{calc}	d_{obs}/Å	d_{calc}/Å
101	5.3	5.5	3.181	3.188
110	2.4	2.0	2.703	2.703
200	21.5	25.8	2.341	2.341
002	33.3	26.9	2.176	2.177
201	100	100	2.061	2.062
202	21.5	13.3	1.594	1.594
220	19.4	16.1	1.3509	1.3516
203	36.0	20.6	1.2336	1.2335
400	3.8	3.3	1.1703	1.1705
222	36.0	26.9	1.1486	1.1483
401	23.1	20.4	1.1306	1.1304
004	12.1	5.1	1.0881	1.0884
321	2.7	2.2	1.0432	1.0429
402	11.0	9.4	1.0308	1.0309
114	2.7	1.2	1.0097	1.0097
204	20.2	16.6	0.9868	0.9870

经指标化,确定晶体属六角晶系,点阵常数 $a=5.4065$Å,$c=4.3537$Å. 从表 7.5 中可以看到,指数为(hhl)的晶面,在粉末照相上只观察到 $l=2n$ 的衍射线. 根据这一消光规律,最可能的空间群应属于 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$,$C_{6v}^4-P6_3mc$,$D_{3h}^4-P\bar{6}2c$ 这三种空间群之一. 合金的密度为 7.10g/cm^3,因此根据已知的点阵常数和实测密度可计算出每单胞内所含的原子数为 8. 考虑到可能的空间群和化学成分,这个相的理想化合式应该是 Mn_3Ga,也就是说,每个单胞含有 6 个 Mn 原子和两个 Ga 原子.

在上述三种可能的空间群中,D_{6h}^4 的对称性最高,C_{6v}^4 与 D_{3h}^4 空间群原子排列的可能组合与 D_{6h}^4 相同,只不过分别增加了 y 与 z 的参数. 为讨论方便,以 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$ 空间群作为分析等效点系组合的例子.

根据单胞中 Mn 与 Ga 的原子数目,显然只有等效点数目在 6 以下的6(h),6(g),4(e),2(d),2(c),2(b),2(a)7 个等效点系可被应用,因此 Mn_3Ga 结构只可能有下列 21 种等效位置的组合方式:

(1)6(g) +2(a)
(2)6(g) +2(b)
(3)6(g) +2(c)
(4)6(g) +2(d)
(5)6(h) +2(a)
(6)6(h) +2(b)
(7)6(h) +2(c)
(8)6(h) +2(d)
(9)4(e) +2(a) +2(b)
(10)4(e) +2(a) +2(c)
(11)4(e) +2(a) +2(d)
(12)4(e) +2(b) +2(c)
(13)4(e) +2(b) +2(d)
(14)4(e) +2(c) +2(d)
(15)4(f) +2(a) +2(b)
(16)4(f) +2(a) +2(c)
(17)4(f) +2(a) +2(d)
(18)4(f) +2(b) +2(c)
(19)4(f) +2(b) +2(d)
(20)4(f) +2(c) +2(d)
(21)2(a) +2(b) +2(c) +2(d)

首先,考虑到6(g),4(e),2(a)与2(b)这四组等效点群有附加消光规律,凡是(hkl)的衍射线,l 必须为偶数. 而实际上,Mn_3Ga 的(hkl)衍射线并不存在这一消光规律. 因此,上述等效位置组合的中(1),(2),(9)是绝对不可能的.

其次,注意到衍射强度最大的是指数为(201)与(203)的衍射线,而这些衍射线并不符合上述(hkl)衍射线的 l 为偶数的附加消光规律. 可以设想:单胞中至少要有 6 个原子对(201)与(203)衍射线有贡献,才能导致它们的衍射线强度最大. 这样实际上就否定了上述组合中(3),(4),(10),(11),(12),(13),(14),(15)及(21)这些等效位置组合的可能性.

从原子的大小因素来考虑,单胞在六次轴方向的长度 $c\sim4.35$Å,而每个原子的半径的平均值$\bar{r}\sim1.35$Å,充分考虑了形成金属间化合物时,所可能引起的原子间距缩小,可以肯定地说,在 z 轴方向最多只可能排列两层原子,而且两个原子不可能处在和 z 轴平行的同一直线上. 因此,显然 4(f)不可能与 2(c)或 2(d)组合,也就是说,上述等效位置组合中(16),(17),(18),(19)及(20)都是不可能的.

综上所述,只有(5),(6),(7)和(8)这四种等效位置的组合是可能的,但(7)

和(8)实际上只要变换坐标即可重合,因此剩下来的问题只须讨论6(h)+2(a),6(h)+2(b)及6(h)+2(c)三种等效位置的组合.

根据Mn与Ga的原子半径,不难证明:对于6(h)+2(a)与6(h)+2(b)两组等效位置组合,x_h必须接近于1/2,而对于6(h)+2(c)的等效位置组合,则x_h~5/6.

经过计算,对于6(h)等效点系,当$l=2n+1$,而$x_h=1/2$时,结构振幅的贡献为零. 由于(201)与(203)衍射线的强度最强,从而否定了6(h)+2(a)与6(h)+2(b)两组等效位置组合的可能性. 因此,Mn_3Ga晶体的6Mn+2Ga原子的唯一等效点系的组合为6(h)+2(c).

例二 $FeGa_3$晶体粉末衍射对于分析等效点系和原子参数有意义的部分数据见表7.6[表中仅包括($hk0$),($00l$)和($11l$)衍射线][35]. 指标化结果表明,$FeGa_3$属四方晶系,点阵常数$a=6.2628$Å,$c=6.5559$Å,$c/a=1.0468$. (hkl)型衍射线不存在系统消光,属初基点阵. 指数为($h0l$)的晶面,只观察到$h+l=2n$的衍射线,不存在其他类型面指数的消光. 根据这个消光规律,可能的空间群为$D_{4h}^{14}-P4_2/mnm$, $D_{2d}^{8}-P\bar{4}n2$, $C_{4v}^{4}-P4_2nm$. 经物理性能(如二次谐波分析等)测试,晶体有对称中心. 因此,其空间群为D_{4h}^{14}-$P4_2/mnm$,这也符合合金属合金一般具有较高对称性的原则. 从密度6.83g/cm^{3}与点阵常数的数据可以确定,$FeGa_3$合金的每个晶胞含有4个化合式单位,即每单胞含有4个Fe原子和12个Ga原子.

表7.6 $FeGa_3$的($hk0$),($00l$)和($11l$)部分粉末衍射数据

hkl	d_{obs}/Å	d_{calc}/Å	I_{obs}	I_{calc}
111	3.670	3.670	3.8	3.6
210	2.801	2.801	18.5	16.9
112	2.634	2.635	32.0	31.2
220	2.214	2.214	8.6	12.6
212[1)]	2.129	2.129	100.0	100.0
310	1.980	1.980	54.9	64.0
113	1.959	1.960	7.3	7.5
004	1.638	1.639	16.2	23.4
400	1.567	1.566	2.1	2.5
410	1.5187	1.5190	3.6	4.2
330	1.4760	1.4762	6.1	7.8
420	1.4004	1.4004	19.7	16.9
520	1.1628	1.1630	7.4	7.6
140	1.1073	1.1071	13.1	13.8
530	1.0742	1.0741	9.1	14.0
116	1.0607	1.0608	9.9	10.6
600	1.0439	1.0438	32.6	37.1

1)(212)衍射线衍射强度最大.

仔细分析衍射强度,可以发现指数为(600)的衍射线具有较大的衍射强度(相对强度为 32.6),而衍射线(330)的强度却很小(相对强度为 6.1),在 D_{4h}^{14} 各种可能的等效点系中,只有 4(c)位置对于(600)和(330)衍射线才具有符号相反的结构振幅. 这就等于说在 $FeGa_3$ 晶体结构中必须包括有 4(c)等效位置.

根据 Fe 与 Ga 的原子半径,并考虑到形成金属间化合物时所可能引起原子间距缩小,可能有下列三种包括 4(c)的等效位置组合:

(1) 8(j) +4(c) +4(f),

(2) 8(j) +4(c) +4(g),

(3) 8(j) +4(c) +2(a) +2(b).

第(3)种组合实际上等于 8 个体心立方体堆积在一起,而把体心位置加以移动. 但显然与衍射强度分布不符合,因而可以排除. 第(1)与(2)两种组合实际上是相同的,任何一种沿 z 轴转动 90°,就可以和另一种相重合. 因此,求得了唯一一组的等效点系的组合.

2. 根据原子尺寸和点阵常数来确定等效点系的组合

几何因素在解未知结构的工作中,特别是在组成晶体的原子或离子可看成圆球的金属合金或离子键化合物的晶体结构中,起着十分重要的作用. 在有些情况下,例如晶胞的某一个轴特别短,有可能完全靠几何因素把等效点系的组合确定下来.

例一　V_2Ga_5 等效点系组合的推导[36]:V_2Ga_5 属四方晶系,初基点阵,点阵常数为 $a=8.9540$Å,$c=2.6892$Å,$c/a=0.3003$. 根据合金的化学成分,密度与点阵常数,每单胞的化合式单位为 2,即含有 10Ga 和 4V. 对于指数为($h0l$)的晶面,只出现 $h=2n$ 的衍射线. 根据这个消光规律,该晶体的空间群应属于 C_{4v}^2-P4bm,$D_{2d}^7-P\bar{4}b2$,D_{4h}^5-P4/mbm 三种空间群之一. 在这三种空间群中,只有 D_{4h}^5 具有对称中心,可用其他物理方法判定是否含有对称中心. 基于合金结构一般对称性都较高这一普遍情况,因此可根据 D_{4h}^5 空间群来探讨等效点系的组合.

无论 V_2Ga_5 属于哪一种空间群,由于每单胞含有 14 个原子(4V +10Ga). 等效位置的数目应为 2 的倍数. 由于晶胞内只有 14 个原子,等效位置数目为 16 的一般等效点系,显然不能被占据. 因此,14 个原子的分布,一共有下列六种组合;

A. (8) +(4) +(2)

B. (8) +(2) +(2) +(2)

C. (4) +(4) +(4) +(2)

D. (4) +(4) +(2) +(2) +(2)

E. (4) +(2) +(2) +(2) +(2) +(2)

F. (2) +(2) +(2) +(2) +(2) +(2) +(2)

D_{4h}^5 空间群只有四种不带参数的等效点数为 2 的等效点系. 因此组合 E 和 F 显然是不可能的.

V_2Ga_5 结构的特点是 z 轴很短($c \approx 2.7Å$),约相当于 V 或 Ga 原子的直径. 这就是说,在 z 方向只能容纳一个原子,在一个晶胞内只能有一层共面原子层或略带折裥的原子层. 因此,在 D_{4h}^5 的等效位置内,2(a)与2(b)不能同时被占据,2(c)和2(d)也不能同时被占据. 从此可以得出结论,包含三个等效点数为2的等效点系的组合B和组合D是不可能的.

组合C中包含三个等效点数为4的等效点系位置. 在 D_{4h}^5 中,由于在 z 方向只能容纳一个原子,因此,4(f)和4(e)等效点系不能被占据,只能有4(h)+4(h)+4(g)或4(h)+4(g)+4(g),但这意味着在晶胞的{220}平面要容纳12个原子. 从密堆积的观点来考虑,这显然是不可能的,因此组合C也不能成立.

留下来的只有组合A,10Ga原子占据着一组(8)位置和一组(2)位置,而4V占据一组(4)位置. 由于 z 轴方向只能容纳一个原子,这组(8)位置不能是8(k). 换言之,10Ga+4V只能分布在8(i)+(2)+4(h)或8(j)+(2)+4(g)的组合,这两种等效点系的组合实际上是等同的,只要沿 z 轴平移 $c/2$,二者就完全重合.

最后只剩下两个Ga原子占据2(a),2(b),2(c)或2(d)等效点系的哪一种位置的问题. 根据原子半径,2Ga不可能占据2(a)或2(c)位置,但究竟占据2(b),还是2(d),最后靠衍射强度的计算来决定.

由于(00l)的衍射强度只与 z 值有关,在(2)位置上的原子,其结构振幅为 $F(2)=2f\cos 2\pi lz$. 如原子占据2(d)等效点位置,则 $z=0$,$F(2)$ 与 l 无关,而如果原子占据2(b),$z=\frac{1}{2}$,则对于 $l=2n$ 与 $l=2n+1$ 的衍射线,其结构振幅的符号相反. 因此,只要测量(001)和(002)衍射线强度,就可以毫无困难地确定 V_2Ga_5 的原子分布. 10Ga占据8(i)+2(d),4V占据4(h)等效点系.

例二　高 T_c 氧化物超导相的晶体结构. Bi系和Tl系存在着一系列结构类似的超导相. Bi系已发现的有四种结构[37,38],其化学通式为 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$,$n=1,2,3,4$. 空间群为 $I4/mmm$, Tl系已发现的有九种超导相[37~40],其化学通式分别为 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$, $n=1,2,3,4,5$, 空间群为 $P4/mmm$, 以及 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$, $n=1,2,3,4$,空间群为 $I4/mmm$.

X射线衍射数据经指标化后,Tl系和Bi系超导相均属四方晶系,其点阵常数见表7.7. 从表7.7可见,虽然Tl和Bi系不同超导相的点阵常数 c 值有很大的差别,但在 x-y 平面的点阵间隔 a 均约为3.8Å.

由于晶体属四方晶系,点阵常数 a 很小,离子在 x-y 平面只能占据特殊位置,例如(00),$\left(0\ \frac{1}{2}\right)$,$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$. 此外,从衍射强度可见,对于($hk$0)衍射线,当 $h+k=2n$ 为强衍射线. 对于(hkl)衍射线,$l \approx c/a$,$h+k+l=2n$ 也多半属强衍射线. 因此可以推论,对X射线衍射强度起主要贡献的重原子(即阳离子)应沿 z 轴(00z)

表 7.7　Tl-Ba-Ca-Cu-O 和 Bi-Sr-Ca-Cu-O 体系超导相的点阵常数

化　合　物	n	a/Å	c/Å
$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$	1	3.85	9.60
	2	3.85	12.73
	3	3.85	15.89
	4	3.85	18.73
	5	3.85	22.04
$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	1	3.85	23.23
	2	3.85	29.43
	3	3.85	35.82
	4	3.85	41.60
$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$	1	3.83	24.60
	2	3.83	30.80
	3	3.83	37.00
	4	3.83	44.00

和$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z\right)$交错排列,呈多层钙钛矿型结构. 阳离子占据(00$z$)和$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ z\right)$所相应的等效点系. 阳离子的分布应按钙钛矿型结构的几何要求,离子半径大的阳离子和离子半径小的阳离子沿 z 轴必须交替分布. 而阳离子沿 z 轴排列顺序则可根据不同 l 值面指数衍射强度分布的特点进行考虑. 以 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 为例,在粉末衍射图谱上,(105)和(107)是很强的衍射线[39],这预示着结构中的重原子 Tl 和 Ba 的 z 参数应约为 1/5 或 1/7. 由此便可确定阳离子分布的顺序,当然最后必须经过衍射强度的计算来确定. 图 7.10 示出的是 Tl 系 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ 超导相 $n=1,2,3,4,5$ 晶体结构透视图. 图7.11 示出的是 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 超导相 $n=1,2,3,4$ 的晶体结构透视图. Bi 系目前尚未发现通式为 $BiSr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ 的超导相,$Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 的晶体结构与 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 相同.

不同 n 值的 Tl 系或 Bi 系超导相的晶体结构十分相似,均为层状结构. 以 $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ 为例,在 $c/2$ 周期沿 z 轴排列的顺序为 Ca-CuO-BaO-TlO-TlO-BaO-CuO-Ca,Ca 层只与两个 CuO 层相邻. 增减 n 值,按这个顺序相应增减一个 Ca-CuO 层. $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ 的排列顺序也是一样,例如 $n=2$ 时,排列顺序为 Ca-CuO-BaO-TlO-BaO-CuO-Ca,它与 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 的晶体结构区别仅在于 TlO 的层数不同.

不同离子间的层距在同一超导体系中是相近的,在 $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 型的结构中,Ca-CuO,CuO-SrO,SrO-BiO 和 BiO-BiO 层间距离平均值分别为 1.62Å,

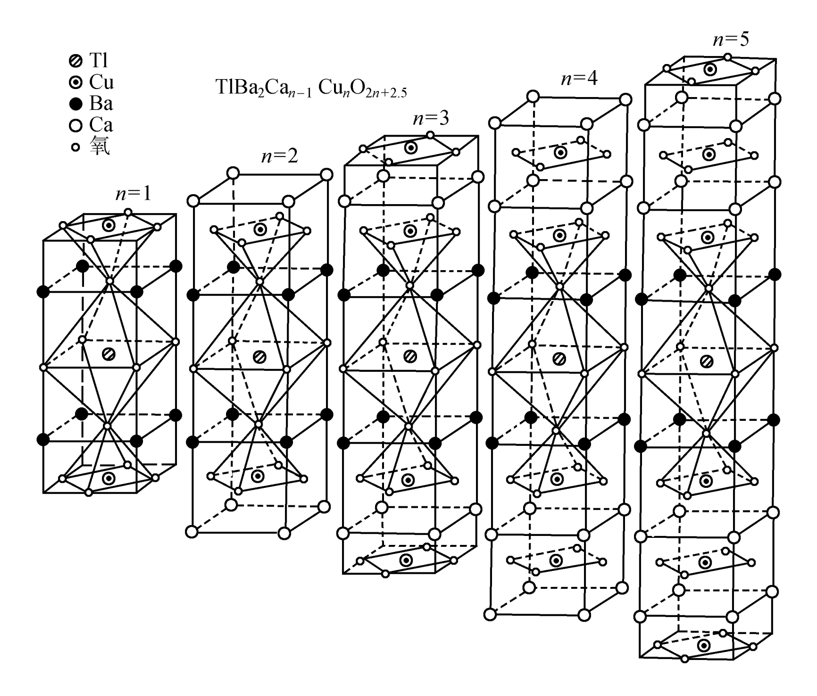


图 7.10　$TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ ($n = 1,2,3,4,5$) 的晶体结构

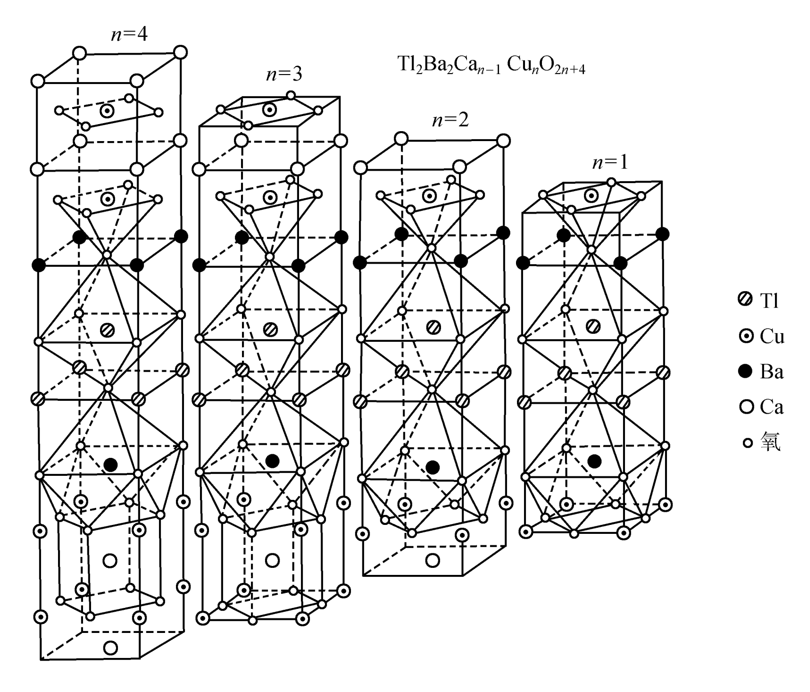


图 7.11　$Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ($n = 1,2,3,4$) $c/2$ 周期的晶体结构

1. 70Å,2. 75Å 和 3. 25Å. 第一条(002)衍射线面间距 d_{002} 值与 n 存在着如下的经验关系[37,38]:

$$d_{002}(\text{Å}) = 2[1.62(n-1) + 1.70 + 2.75] + 3.25$$
$$= 3.24n + 8.91 \quad (7.2)$$

在 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ 和 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 两种类型的超导相结构中,Ca-CuO,CuO-BaO,BaO-TlO 和 TlO-TlO 层间距离平均值分别为 1. 57Å,1. 93Å,2. 81Å 和 2. 04Å. 第一条(00l)衍射线的面间距 d_{00l} 与 n 的经验关系式分别为[37,38,40]

对于 $TlBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+2.5}$ 型结构:

$$d_{001}(\text{Å}) = 2[1.57(n-1) + 1.93 + 2.81]$$
$$= 3.14n + 6.34 \quad (7.3)$$

对于 $Tl_2Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ 型结构:

$$d_{002}(\text{Å}) = 2[1.57(n-1) + 1.93 + 2.81] + 2.04$$
$$= 3.14n + 8.38 \quad (7.4)$$

因此,根据 Bi 系和 Tl 系超导相晶体结构的特点,可以把高 T_c 超导相看成是由两个基本结构单元——隔层和缺氧类钙钛矿型结构单元所组成. 这两个基本结构单元沿四方或赝四方晶系的 z 轴堆垛. 在 Tl 系超导相中已发现的有单隔层(一层 TlO)和双隔层(TlO-TlO)两种,在 Bi 系超导相中目前只发现有双隔层(BiO-BiO)一种. 此外在随后发现的超导相 $Pb_2Sr_2(R_{1-x}M_x)Cu_3O_8$(R 为 La,Y,Nd 等,M 为 Sr 或 Ca)[41]则属于三隔层(PbO-Cu-PbO). 缺氧钙钛矿型结构单元则是由不同 n 值通式为$(Ba,Sr)_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+1}$所组成. 按上述经验关系式,离子层间隔以及离子排列的共同特点,十分容易地从第一条(00l)衍射线的 d 值确定超导相的理想化合式和粗略的晶体结构,并能预测这一类尚未发现的超导相的 n 值和粗略结构[37,38,40].

3. 振动光谱提供阴离子基团的配位多面体的结构信息

光与物质相互作用引起光的吸收、反射和散射等. 光谱方法是通过测量吸收、反射和散射等与波长的关系,研究物质中电子和原子的状态及其运动. 红外光谱测量光的吸收和反射随波长的变化,拉曼光谱则是测量散射光的相对频移,二者都是研究晶格振动谱的主要方法,它们可以互为补充和互为验证. 通过这两种方法测得的振动光谱,可以提供未知结构的晶体中某些特定基团的配位多面体的结构信息.

由分子的振动－转动能级跃迁引起的光谱位于波数为 4000～200cm^{-1}的中红外区域. 当分子吸收红外线后,就发生振动能级跃迁,即由基态最低振动能级跃迁到较高的振动能级,跃迁所需要的能量就是这两个能级的能量差,分子的振动的能级差为 0. 05～1. 5eV,转动能级差为 0. 001～0. 025eV,因此,分子发生振动能级跃迁,势必伴随着转动的能级跃迁. 用红外线照射分子时,必须满足振动跃迁所需要

的能量,即物质中的某一基团的振动频率等于红外光的频率,以及辐射与物质之间有偶合作用,即物质在振动过程中有电偶极矩的变化($\Delta\mu \neq 0$)等两个条件,才能发生红外活性振动. 拉曼散射是由分子振动的物体中的光学声子等元激发与激发光相互作用而产生的非弹性散射,在入射光波电磁场的作用下,物质中的原子被极化,产生感应电偶极矩,感应电偶极矩与电子极化率有关,而电子极化率被晶格振动调制,导致频率改变的非弹性散射. 只有使对应的极化率发生变化的振动才能引起拉曼活性振动.

硼酸盐、磷酸盐以及它们的复盐在激光和非线性光学领域具有广泛的应用,也是探索研究新型激光和非线性光学的重要材料. 在硼酸盐的结构中,硼可以按平面三角形或非平面三角锥的 sp^2 杂化轨道与氧结合形成的 BO_3^{3-} 基团,又可以按四面体的 sp^3 杂化轨道与 4 个氧形成 BO_4^{5-} 基团,以及它们之间以不同数量和形式的链状结构和环状结构的硼–氧基团. 在磷酸盐中,主要有 PO_4^{3-} 四面体基团和由两个畸变的 PO_4^{3-} 基团以非线性共氧相连而形成的 $P_2O_7^{4-}$ 复杂基团. 新型硼酸盐、磷酸盐和硼磷酸盐晶体红外和拉曼振动光谱的研究,所提供的硼和磷配位多面体的信息将有助于空间群的等效点系的选择和晶体结构的测定. 表 7.8 列出的是简单配位多面体 BO_3^{3-}, BO_4^{5-}, PO_4^{3-} 和 $P_2O_7^{4-}$ 阴离子基团的基本振动频率.

表 7.8 硼、磷阴离子基团的基本振动频率/cm^{-1}

阴离子基团	体 系	ν_1	ν_2	ν_3	ν_4	参考文献
BO_3^{3-}	普通化合物	939	741	1330	606	[42]
BO_4^{5-}	稀土硼酸盐	854	481	1050	702	[43]
PO_4^{3-}	普通化合物	980	363	1082	515	[44]
$P_2O_7^{4-}$	碱土磷酸盐	$\nu_a(PO_3)$ 1200～1090 $\nu_s(POP)$ 770～750	$\nu_s(PO_3)$ 1050 $\delta(PO_2)$ 650～330	$\nu_a(PO_3)$ 1000	$\nu_a(POP)$ 990～950	[45]

参考文献[46]～[49]中用 X 射线粉末衍射、红外和拉曼光谱以及为便于指认硼酸盐和磷酸盐的振动光谱,应用同位素^{10}B 硼酸盐红外光谱位移等方法测定了含有 BO_3^{3-} 和 PO_4^{3-} 基团,属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$ 的 $R_7O_6(BO_3)(PO_4)_2$(R = La, Nd, Gd, Dy)的晶体结构[46],含有 BO_4^{5-} 和 PO_4^{3-} 或 SiO_4^{4-} 基团,属三角晶系,空间群为 $P3_121$ 的 $ABPO_5$(A = Ca, Sr, Ba)和 $NdBSiO_5$ 的晶体结构[47,48],以及含有 BO_3^{3-} 和 PO_4^{3-} 基团、属于三角晶系的 A_3BPO_7(A = Ca, Sr, Ba)的晶体结构[49].

4. 综合考虑

上面所列举的例子也都仅仅是考虑等效点系的组合时,某种因素起着典型的主要作用,而实际上大多数晶体都要通过反复根据衍射线强度分布的特点和几何因素(原子半径,晶体点阵常数等)以及物理性质等因素来综合考虑. 排除大部分

等效点系的组合,剩下几种可能的等效点系组合,最后用尝试计算法加以确定.

例一　20 世纪 70 年代的参考文献[50]对 UBr_4 晶体结构的测定. 用中子衍射法收集了 UBr_4 的粉末衍射数据,经指标化确定 UBr_4 晶体属单斜晶系对于(hkl)衍射,只出现 $h+k=2n$ 的衍射线,根据消光规律,UBr_4 属 C 底心晶胞,点阵常数 $a=10.92$Å,$b=8.69$Å,$c=7.05$Å,$\beta=93.9°$. 每单胞含化合式单位为 4. 可能空间群为 C_{2h}^3-C2/m,C_2^3-C2 和 C_s^3-Cm. 通过物理性能的测量,该晶体具有对称中心,空间群应为 $C2/m$.

UBr_4 的晶体结构不属于任一已知的 AB_4 型结构类型,从中子粉末衍射图谱中提取 15 条不重叠衍射线的结构因数 $F_0^2(hkl)$. 通过三维帕特森合成,只在 $y=0$ 和 $y=\frac{1}{2}$平面得到弥散峰,其中位于(0.20,0,0.40)较大的峰属于 U 离子占据,U-U 的间距约为 4.5Å,显然需要 Br 离子的桥联(离子半径 $U^{4+}=0.89$Å,$Br^-=1.96$Å),经假设阴离子 Br 为密堆积排列,U 离子占据八配位空隙,衍射强度计算结果与实验结果均不符合. 但当假设 U 占据 4(i)和 Br 占据两个 4(i)和 1 个 8(j)等效点,U 的配位多面体为七配位五边形双锥,计算结果与实验结果基本一致,图 7.12 示出的是 UBr_4 晶体结构沿 x-y 平面投影示意图.

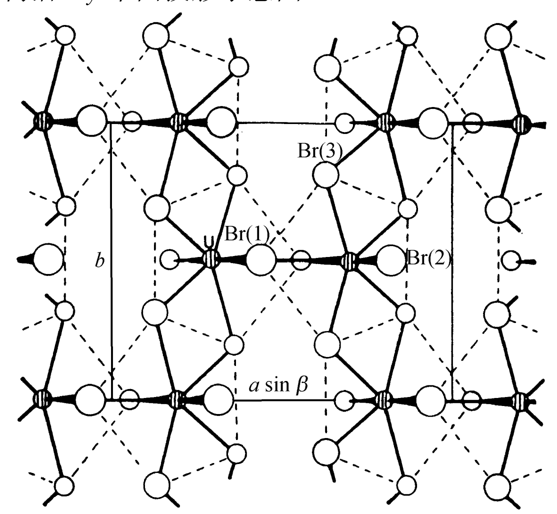


图 7.12　UBr_4 晶体结构在 x-y 平面投影图

空圈为 Br,带线条圈为 U

例二　Bi_3ReO_8 晶体结构的测定[51]. X 射线衍射确定 Bi_3ReO_8 属立方晶系,点阵常数 $a=11.590$Å. 衍射强度的分布表明:它的结构与萤石结构密切相关,$a=2a_F$(a_F 为萤石结构的点阵常数),每单胞化合式单位为 8,最强衍射强度与大多数微弱超结构衍射线强度之比约为 15∶1.

X 射线单晶衍射数据表明衍射强度 $I_{hkl} \neq I_{khl}$，其劳埃群应为 $m3$. 对于($h00$)衍射线没有观察到 $h = 2n + 1$ 的衍射，但由于超结构衍射线的强度十分微弱，不能排除其由于偶然原因，而没被观察到的可能性，且所有的较强的超结构衍射线都满足 $h + k + l = 2n$ 的条件. 因此还不能排除大晶胞具有体心对称的可能性. Bi_3ReO_8 单晶体很小，平均直径只有 0.1mm，且具有菱形十二面体外形，吸收校正困难，用单晶结构分析方法，测定晶体结构，未能获得满意的结果.

红外光谱的测量在 Bi_3ReO_8 晶体结构的测定工作中起着十分重要的作用，它缩小了空间群的选择. 图7.13 是 La_3ReO_8、Bi_3ReO_8 和 $Bi(ReO_4)_3$ 的红外吸收光谱.

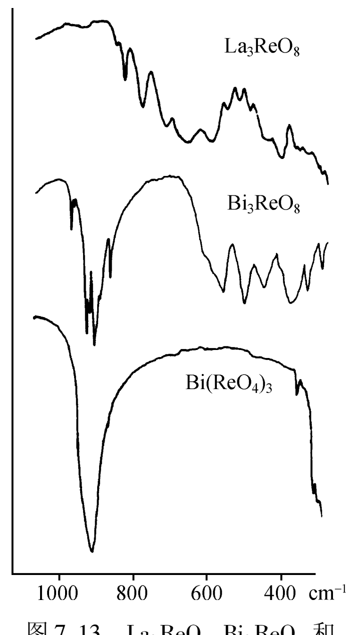


图 7.13　La_3ReO_8、Bi_3ReO_8 和 $Bi(ReO_4)_3$ 的红外吸收光谱

从图7.13 中可见，Bi_3ReO_8 在 $900cm^{-1}$ 有一个很强的吸收带，它是 Re^{7+} 四配位四面体 ReO_4 的红外谱特征[52,53]. $900cm^{-1}$ 这个吸收峰在含有 Re^{7+} 八面体配位 ReO_6 的 La_3ReO_8 的红外谱上没有观察到. ReO_4 四面体的存在表明在有序的晶体结构中，其点群只可能是 23，空间群为 $P23$，$P2_13$ 或带对称中心的空间群 $I23$ 和 $I2_13$. 根据衍射线的消光规律，虽然不能完全排除空间群为 $I23$ 的可能性，但 Bi_3ReO_8 更可能的空间群应为 $P2_13$.

$P2_13$ 空间群只有 4(a) 和 8(b) 两种等效点，基于 Bi_3ReO_8 的晶体结构是从 8 个 CaF_2 萤石结构堆积，阳离子 Bi 和 Re 有序，以及阳离子和阴离子位移而成，由于阳离子和阴离子 X 射线的原子散射因子差列太大，因此 Bi_3ReO_8 晶体结构用 X 射线和中子粉末衍射相结合的方法测定，原子参数经多次尝试后才得到结果. Bi_3ReO_8 的结构数据和沿[111]方向的投影图分别见表 7.9 和图 7.14.

5. 原子参数的确定

(1) 结构因数(或衍射强度 I)对原子参数作图法

当等效点系组合初步确定之后，可根据组成晶体的原子或分子的半径，并充分考虑形成化合物时可能引起的原子间距的缩短，可假设各个等效点的可能原子参数范围，而后作不同面指数衍射线的结构因数 F 或衍射强度 I 计算值对原子参数的关系曲线，并与实验值比较，以求得计算值与实验值符合得最佳时的原子参数.

用来作为结构因数 F 或衍射强度 I 对原子参数作图的衍射线，其选择的原则是结构因数与原子参数关系显著，不存在几条衍射线相互重叠的单一衍射，并包括有不同衍射强度的衍射线，同时应该包括一部分实验没有观察到的衍射线. 因为

这一部分衍射线的结构因数一定很小,其计算衍射强度一定是低于所有可能观察到的衍射线,以便于原子参数的确定.

表 7.9　Bi_3ReO_8 结构数据(括号内数字为标准偏差)

离　子	等效点系	x	y	z
Re(1)	4(a)	0· 1192(3)	0· 1192(3)	0· 1192(3)
Re(2)	4(a)	0· 6192(3)	0· 6192(3)	0· 6192(3)
Bi(1)	12(b)	0· 1448(3)	0· 3513(3)	0· 3890(3)
Bi(2)	12(b)	0· 1193(3)	0· 1530(3)	0· 6308(3)
O(1)	4(a)	0· 0323(6)	0· 0323(6)	0· 0323(6)
O(2)	4(a)	0· 5319(6)	0· 5319(6)	0· 5319(6)
O(3)	12(b)	0· 1391(5)	0· 2543(5)	0· 0570(5)
O(4)	12(b)	0· 6163(6)	0· 7589(5)	0· 5674(5)
O(5)	4(a)	0· 2911(5)	0· 2911(5)	0· 2911(5)
O(6)	4(a)	0· 7797(5)	0· 7797(5)	0· 7797(5)
O(7)	12(b)	0· 2329(5)	0· 2140(4)	0· 4935(6)
O(8)	12(b)	0· 2605(6)	0· 5399(4)	0· 0019(6)
B_{Re} = 0· 79(4) Å^2, B_{Bi} = 1· 10(3) Å^2, B_O = 1· 68(3) Å^2				

对于立方晶系,原则上可利用所有衍射线. 作不同面指数衍射线的 F 或 I 随原子参数的关系曲线,并与实验值相比,很容易确定原子参数.

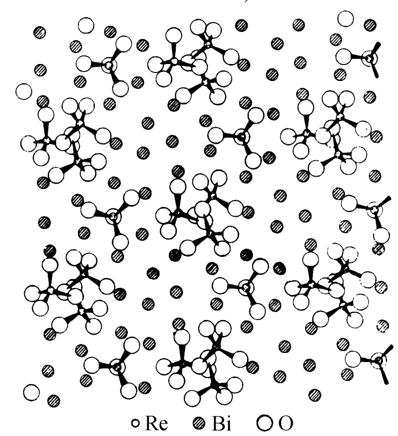


图 7.14　Bi_3ReO_8 晶体结构沿[111]方向投影图

为使图面清晰,图上只画出 ReO_4 四面体的氧和与近似体心相关的每一原子对的一个. 剩余的氧原子投影位置接近于 Bi 原子位置

对于中级晶系,如四方,六角,三角晶系,如果只有一个原子参数,则可选取部分适合的衍射线作图求原子参数. 如果具有 x,y,z 参数时,则应选择($h00$),($0k0$)和($00l$)分别作 F(或 I)对原子参数 x,y,z 的关系图. 如果原子参数 $x=y$ 时,可选择($hk0$)的衍射线,以避免原子参数 z 的影响. 作 F(或 I)对原子参数 x 的关系曲线,以求得原子参数 x 值. 用($00l$)衍射线,或由于($00l$)衍射线数量很少,可用 $l \gg h,k$ 的衍射线,根据已求得的 x,y 值,同样作 F(或 I)对原子参数 z 的关系曲线求 z.

对于低级晶系,则难度较大,需根据所要求的原子参数的数目,分别具体情况逐个测量,如对于单斜晶系,一般可先用($0k0$)衍射线求 y,而后再求其他原子参数.

当原子参数初步确定后,就可以应用里特沃尔德全谱拟合法进行精修.

例一　Mn_3Ga 晶体每单胞含 6Mn 和 2Ga,它们分别占据 D_{6h}^4 空间群的 6(h)和 2(c)位置[34]. 这一结构只有一个原子参数 x_h. 根据几何因素,x_h 应约为 5/6,选取一部分与原子参数关系显著,并代表着各种不同衍射强度的衍射线来作图. 图 7.15 是(100),(411),(110),(114),(101),(220)和(401)衍射线,其相对观察强度分别为 0,0,2.4,2.7,5.3,19.4 和 23.1(见表 7.5),在 $x_h=0.80\sim0.85$ 范围内衍射线强度计算值 I_{calc} 随原子参数而变化. 由于在衍射照片上观察到微弱的(110)和(114)衍射线. 而没有观察到(100)和(411)衍射线. (101)衍射线的衍射强度比(110)强,并考虑(220)和(401)衍射线的观察相对强度,可以判断 x_h 应位于 0.835 ~0.840 之间,根据全部衍射线的强度值,经计算机运算修正,确定 $x_h=0.837$. 衍射强度的计算值见表 7.5. Mn_3Ga 的晶体结构如图 7.16 所示.

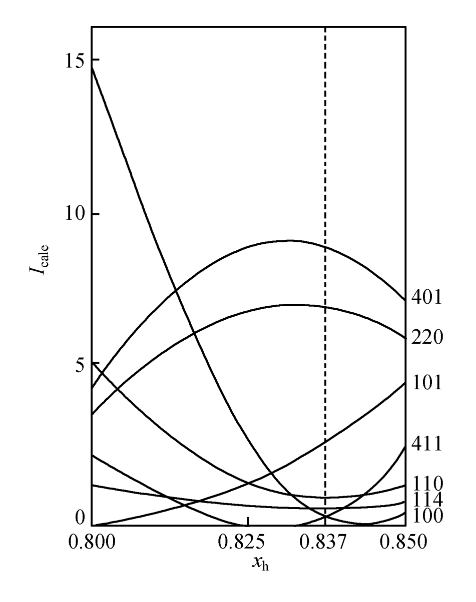


图 7.15　Mn_3Ga 结构中参数的测定

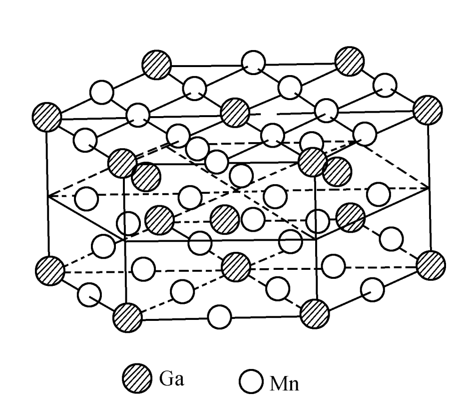


图 7.16　Mn_3Ga 的晶体结构

例二　$FeGa_3$ 晶体的空间群为 D_{4h}^{14}-$P4_2/mnm$,每单胞含有 12Ga 和 4Fe[35],根据衍射强度和几何因素. 12Ga 占据 8(j)和 4(c),4Fe 占据 4(f)位置. 它们具有三个原子参数 x_j,z_j 和 x_f,情况就要稍为复杂一些. 首先利用($hk0$)面指数中没有出现衍射线的(110),(200),(320),(430),(610)等来确定 x_j 和 x_f. 根据堆积几何要求,x_j 应为 0.13 ~0.18,而 x_f 为 0.32 ~0.37. 图 7.17(a)与(b)分别为 Ga 的结构因数 F_{Ga}与 Fe 的结构因数 F_{Fe}对 x_j 和 x_f 的关系. 从图 7.17(a)和(b)可以看出,除(110)和(200)外,其他未出现的衍射线都要求 x_j 在 1/6 附近,x_f 在 1/3 附近.

要满足(110)和(200)的 Ga 和 Fe 的 F 值的总和为极小,以不至于出现衍射线的要求,从图 7.17(a)和(b)可见,x_j 必须小于 1/6,而 x_f 必须大于 1/3. 当 x_j 介于

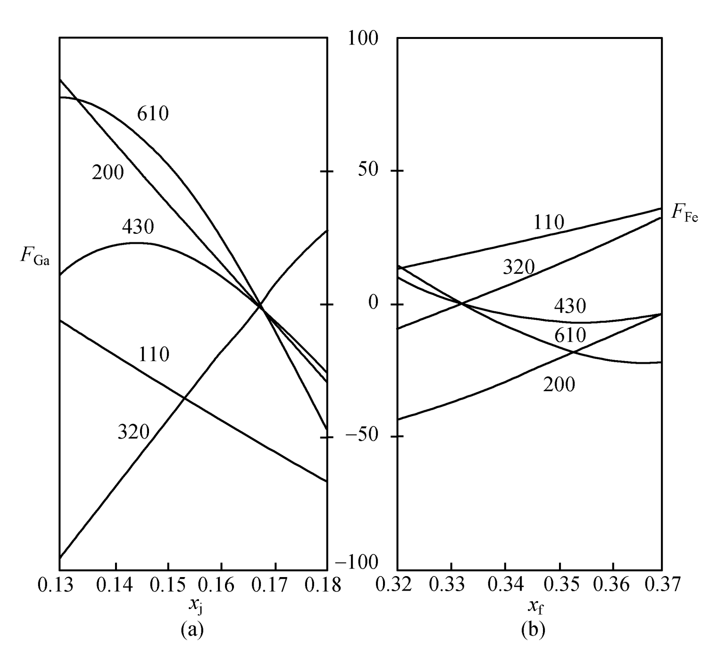


图 7.17　$FeGa_3$ 晶体结构原子参数 x_j(a) 和 x_f(b) 测定图

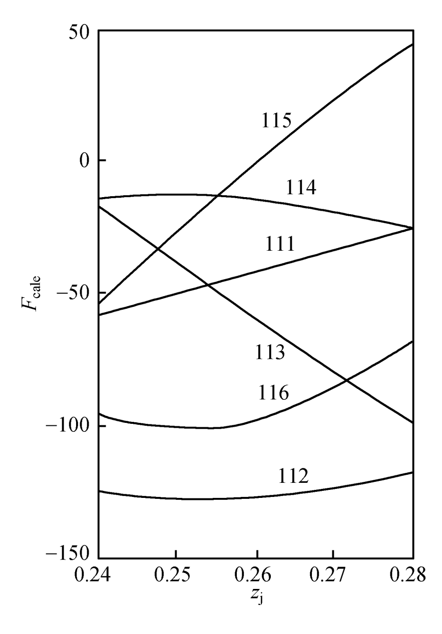


图 7.18　$FeGa_3$ 晶体结构原子参数 z_j 的测定图

0.155～0.158 之间和 x_f 介于 0.342～0.350 之间时，$F(hk0)$ 的总值为最小．根据其他出现的 $(hk0)$ 衍射线，求得其计算值与观察值符合得比较满意时，$x_j=0.157$，$x_f=0.345$．

关于 z_j 参数的确定问题，可选取一系列具有不同衍射强度的 $l \gg h,k$ 的衍射线．令 $x_j=0.157$，$x_f=0.345$，计算衍射线的结构因数 F 对 z_j 的关系．图 7.18 是 $(11l)$ 衍射线 F 的计算值随 z_j 的变化，根据实验测得的相对衍射强度，(111)，(112)，(113)，(114)，(115)，(116) 分别为 3.8，32.0，7.3，0，0，9.9（见表 7.6）．其结构因数 F 绝对值 (112) 最大，$F(114)$ 和 $F(115)$ 很小，以使得不出现衍射线，同时 $F(116) > F(113) > F(111)$．因此，不难确定 z_j 值必须在 0.260～0.270 之间．经全部衍射线强度修正后得原子参数：$x_f=0.343$，$x_j=0.157$　$z_j=0.264$．

$FeGa_3$ 的晶体结构见图 7.19．实圈为 Fe 原子，空圈为 Ga 原子．

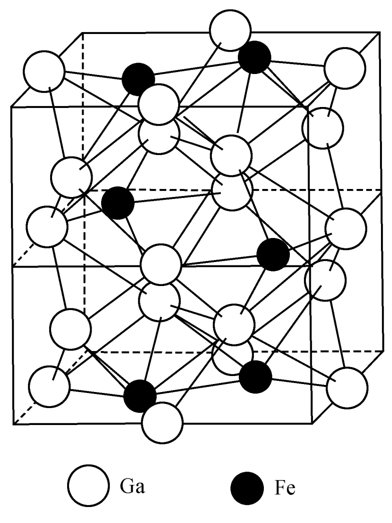


图 7.19　$FeGa_3$ 的晶体结构

(2) 原子排列几何条件确定结构原子参数

这种方法对于密堆积系数比较大的金属合金晶体是比较适用的. 以 V_2Ga_5 晶体为例, V_2Ga_5 晶体结构的等效点系由于点阵间隔 c 值很小,从原子排列的几何关系,在上一节已推论得单胞中 10Ga 原子和 4V 原子的等效点系分别为

10Ga 占据 8(i) +2(d).

8(i) 的坐标为:

$$(x,y,0),\left(\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}-y,0\right),(\bar{y},x,0),\left(\frac{1}{2}+y,\frac{1}{2}+x,0\right)$$

$$(\bar{x},\bar{y},0),\left(\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}+y,0\right),(y,\bar{x},0),\left(\frac{1}{2}-y,\frac{1}{2}-x,0\right)$$

2(d) 的坐标为:

$$\left(0\ \frac{1}{2}\ 0\right),\left(\frac{1}{2}\ 0\ 0\right)$$

4V 占据 4(h),其原子坐标为:

$$\left(x,\frac{1}{2}+x,\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2}+x,\bar{x},\frac{1}{2}\right),\left(\bar{x},\frac{1}{2}-x,\frac{1}{2}\right),\left(\frac{1}{2}-x,x,\frac{1}{2}\right)$$

占据 8(i) 等效点系位置的 8 个 Ga 原子可分成两组,每组的四个位置各处在一个正方形的角上,如图 7.20 所示的正方形 $ABCD$(为使图面清晰,A 位置表示 Ga 原子的圆圈未画出)和 $A'B'C'D'$. 每一组可由另一组经{220}平面上的镜面反射所产生.

假设 8(i) 位置的 4 个半径为 r 的圆球相切,其球心在平面上组成一正方形. 这一正方形可绕着中心轴旋转,旋转至与同一圆球半径,其中心在 2(d) 位置的圆相切时,由 8(i) 位置等径四个圆球所组成的正方形的球心位置离{110}平面的距离为 s,即图 7.20 的 AG 距离,必须满足以下几何条件:

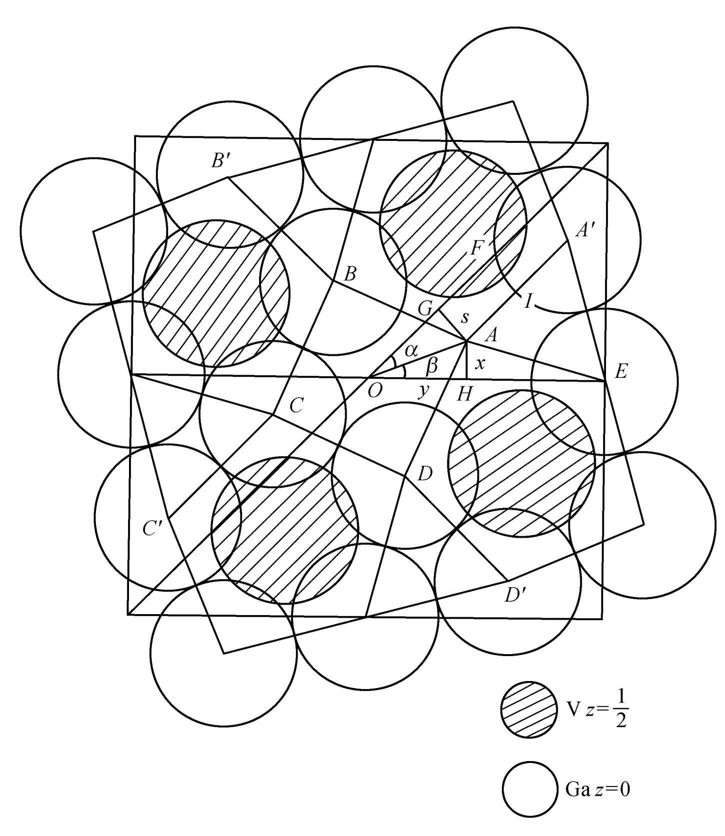


图 7.20　V_2Ga_5 结构沿四次轴投影图(原子参数的推导)

在直角三角形 $\triangle AOG$ 中, $OG = OF - GF$ (OF 为正方形对角线的 1/4, $OF = \sqrt{2}a/4$, GF 等于圆球半径 r),所以

$$OG = \frac{\sqrt{2}a}{4} - r$$

从等腰直角三角形 $\triangle AOB$,可得

$$OA = AB \cdot \sin 45°, \qquad AB = 2r$$

所以

$$OA = \sqrt{2}r$$

由此得第一个圆球接触的几何条件

$$s = AG = \sqrt{\overline{OA}^2 - \overline{OG}^2} = \sqrt{2r^2 - \left(\frac{\sqrt{2}}{4}a - r\right)^2} \tag{7.5}$$

其中从 8(i) 位置的圆球与 2(d) 位置的圆球密接触可得

$$s = AG = IF = EF - EI$$

式中 EF 为正方形对角线长度 1/4，$EF=\frac{\sqrt{2}a}{4}$．

EI 是边长为 $2r$ 的等边三角形的高，

$$EI=2r\ \sin60^\circ=\sqrt{3}r$$

由此得第二个圆球接触的几何条件

$$s=\frac{\sqrt{2}a}{4}-\sqrt{3}r \tag{7.6}$$

晶体的点阵常数 a 为 8.9540Å，从式(7.5)和式(7.6)两个方程可求得

$$r=1.378\text{Å},s=0.778\text{Å}$$

这里由密堆积观念所得的 Ga 的原子半径与 Ga 的实际原子半径十分接近，由此可见 V_2Ga_5 晶体堆积程度是很高的．

由 8(i)位置球心距离{110}平面的 s 值，就可以求得 8(i)等效点系原子参数 x_i 和 y_i 值．

由于 V_2Ga_5 晶体属四方晶系，从图 7.20 可得

$$\angle GOH=45^\circ$$

令 $\angle AOG\equiv\alpha$，$\angle AOH\equiv\beta$，则

$$\beta=45^\circ-\alpha$$

$$\sin\alpha=\frac{AG}{AO}=s/\sqrt{2}r$$

$$\alpha=\text{arc}\ \sin(s/\sqrt{2}r)$$

所以

$$AH=OA\sin\ \beta=\sqrt{2}r\sin\ \beta \tag{7.7}$$

$$OH=OA\cos\ \beta=\sqrt{2}r\cos\ \beta \tag{7.8}$$

将式(7.5)和式(7.6)所求得的 s 和 r 值代入得：

$$\alpha=23.53^\circ,\qquad \beta=21.47^\circ$$

$$AH=0.7133\text{Å},\qquad x_i=\frac{AH}{a}=0.0797$$

$$OH=1.8136\text{Å},\qquad y_i=\frac{OH}{a}=0.2025$$

V 原子占据 $z=\frac{1}{2}$平面的 4(h)位置，这是位于{220}镜面上一组特殊位置．在 $z=0$ 平面，Ga 原子形成 4 个等边五边形，但并不是正五边形．很明显，V 原子应该处在和五边形中心空位相对的上面．也就是说，应该位于一对(i)位置和一个(d)位置所形成的等腰三角形的中心上面．照这样计算出来的 4(h)等效位置参数的理想值为

$$x_h = 0.1748$$

用以上密堆积排列方法所推导的原子参数与经所有衍射线衍射强度修正后的原子参数如下：

$$x_i = 0.070, \quad y_i = 0.210 \text{ 和 } x_h = 0.180 \text{ 十分接近}$$

对于离子晶体原子参数可应用键价理论加以考虑,有关键价理论将在 §9.6 加以介绍.

无论用什么方法,当原子参数被初略确定之后,再依据全部衍射线的强度,在所推测的参数范围内进行反复尝试计算,或用里特沃尔德全谱拟合法精确修正晶体结构,包括点阵常数、原子参数、占有率、温度因子以及择优取向参数等.

对于用粉末法测得的晶体结构,如用积分强度的剩余因子 $R_B = \frac{\sum_H |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum_H I_{obs}}$ 来判断结果的正确性时($H = (hkl)$ 衍射面指数),R 一般要求小于 0.1. 在计算 R_B 因子时,通常对不出现的衍射线,除系统消光外,计算时可取观察到最弱线强度的一半[54]. 对所得结果正确性的判据十分重要的是,衍射线观察强度的顺序与计算强度的强弱顺序要基本一致,不要出现太大的反常. 对于有序化超结构,要特别注意微弱超结构衍射线强度的符合程度.

§7.4　计算机模拟技术的应用

对于较为复杂的晶体结构,人工尝试往往受到主观因素和计算量大的限制,存在着可行的模型被忽略的可能性而徒劳无功. 计算机模拟法是对待测的晶体结构,先给定一个随机的模型,根据设定的某一判据,指导计算机沿正确的方向寻找结构中的原子位置,以获得初略结构,继而可采用差值傅里叶合成和里特沃尔德法修正结构. 用衍射强度剩差最小为判据的蒙特-卡洛(Monte-Carlo)法[55],以体系能量最低为判据的能量最小法[56],以及模拟退火(simulated annealing)法[57]和分子动力学模拟法[58]等都属于粉末衍射晶体结构测定的计算机模拟法.

7.4.1　蒙特-卡洛法用于测定晶体结构

蒙特-卡洛法[59,60]是研究物理或数学过程的一种随机模型的计算方法,是以随机取样技巧作为工具的一门近代数值分析的学科. 它可用来求解概率问题、定数问题、线性代数方程组、微分方程、积分方程以及多维和多因素问题的计算. 蒙特-卡洛法用于模拟一个问题时,往往需要大量的抽样,计算量相当大. 由于近代计算技术的发展和快速电子计算机的应用,使蒙特-卡洛法得到很大的发展,被广泛应用于现代各科学领域的模拟计算.

粉末衍射测定晶体结构的蒙特-卡洛法是以粉末衍射强度加权剩差 R_{WP} 最小作为判据,指导计算机进行正确解的模拟.

$$R_{WP} = \left[\sum w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 / \sum w_i Y_{oi}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \tag{7.9}$$

式中 Y_{oi} 和 w_i 分别为实验粉末衍射图谱 i 观察点的强度和权因子,Y_{ci} 为相应于 i 点的计算强度.

蒙特-卡洛法系基于标准的 Metropolis 标准取样算法[61],不直接从粉末衍射图谱提取结构信息. 它是在独立的单胞中,原子存在一系列的随机组合的结构模型 $x_i(i=1,2,\cdots,N)$,x_i 代表可能的、随后可进行里特沃尔德法修正的结构模型. 第一个结构模型 x_1 是随机选择的,可在单胞中包含一个随机位置的原子或基团. 每一个新的结构模型 x_{i+1} 则不是随便产生的,它是从前一个模型 x_i 按马尔科夫(Markov)方式推导出来的. 例如可将晶胞分成直角格子,每个原子或基团从由任一位置移向 6 个最近邻的任一位置. 从模型 x_i 转变 x_{i+1} 的过程称为蒙特-卡洛移动. 蒙特-卡洛移动按下列步骤进行.

(1) 从模型 x_i 开始,每一个原子可在随机方向移动,其移动量由实验工作者选定,从而产生一尝试模型 x_{trial}. 计算尝试模型 x_{trial} 的粉末衍射图谱,通过计算图谱与实验衍射图谱最小二乘方法的拟合,优化粉末衍射图谱的比例因子(这一过程实质上是里特沃尔德方法只修正比例因子部分),计算 x_{trial} 模型的加权剩余方差因子 $R_{WP}(\text{trial})$.

(2) 决定尝试模型 x_{trial} 的取舍:比较模型 x_i 和尝试模型 x_{trial} 的加权剩余方差因子 $R_{WP}(i)$ 和 $R_{WP}(\text{trial})$,它们的差值 ΔR 为

$$\Delta R = R_{WP}(x_{\text{trial}}) - R_{WP}(x_i) \tag{7.10}$$

假如 $\Delta R<0$,则 x_{trial} 可被接收作为新的模型 x_{i+1}(即 $x_{i+1}=x_{\text{trial}}$). 如果 $\Delta R>0$,当概率为 $\exp(-\Delta R/K)$ 时,则尝试模型 x_{trial} 可被接收作为新的模型 x_{i+1},但是概率为 $[1-\exp(-\Delta R/K)]$ 时,则尝试模型 x_{trial} 应被舍弃. 其中 K 为 ΔR 的合适的比例参数. 在一般情况下,计算的初始阶段 K 可取大一些,例如 4,最后阶段可取小一些,例如 3. 在这种情况下,新的模型取作初始模型,即 $x_{i+1}=x_i$.

上述(1)与(2)两步重复进行,产生模型的马尔科夫链:$x_{i+2},x_{i+3},x_{i+4},\cdots,x_N$. 通过蒙特-卡洛法运算产生足够多的模型后,就可以进一步考虑挑选其中最佳,即加权剩余方差 R_{WP} 最小的模型. 最佳的模型可作为初始结构,用里特沃尔德法进行结构修正. 但要注意,在某些情况下,蒙特-卡洛法所产生的结构模型只是部分完整的结构,找到的只有结构中的重原子的位置,它必需进一步通过差值傅里叶合成,寻找丢失的原子和轻原子的位置.

为了说明蒙特-卡洛法根据粉末衍射图谱,测定晶体结构的方法,用实例加以说明[55].

例一 p-$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$ 的粉末衍射图经指标化,属单斜晶系,空间群为

$P2_1/n$,点阵常数 $a = 18.6021$Å,$b = 5.6406$Å,$c = 8.5356$Å,$\beta = 106.22°$,每单胞化合式单位 $Z = 4$. 蒙特-卡洛法测定晶体结构分两阶段进行. 第一阶段只考虑硫原子,硫原子在单胞中的开始位置是随机的. 每一步蒙特-卡洛移动,硫原子的随机位移是限制在 x, y, z 坐标(在一个正交参考的网格内)的最大变化为 ±0.1Å. 概率 $\exp(-\Delta R/K)$ 中的比例参数 K,在计算的初期阶段取 $K = 4$,在计算的后期阶段取 $K = 3$. 在蒙特-卡洛计算完成移动 1000 步后,硫原子最佳的位置为蒙特-卡洛移动的 848 步,其原子坐标为 $x = 0.6690$, $y = 0.1610$, $z = 0.4161$,加权剩余方差因子 $R_{WP} = 43.5\%$. 硫原子的这一位置与其他位置之间的 R_{WP} 存在很明确的差别,硫原子的其他位置的 R_{WP} 最小的为 45%,硫原子的随机位置的典型的 R_{WP} 为 55%,以此硫原子坐标为初始值,经只包含硫原子的里特沃尔德法修正,硫原子的位置为 $x = 0.6692$, $y = 0.1486$, $z = 0.4031$.

第二阶段把硫原子的位置固定,C_6 环为刚性体,进行蒙特-卡洛计算,让 C_6 六元环绕硫原子随机作任意转动,其随机角位移限制在 10°以内. 同样开始阶段取参数 $K = 4$,后期取 $K = 3$,经 1000 步转动计算后,最佳的结构模型在蒙特-卡洛移动 732 步,$R_{WP} = 42.4\%$,其他位置的 R_{WP} 都大于 45%,表 7.10 是蒙特-卡洛法求得的硫原子和 C_6 六元环的原子参数与同一化合物用最大熵法求得的最后修正结果[62]的比较. 图 7.21 是这些原子位置比较的图示. 从表 7.10 和图 7.21 可见,蒙特-卡洛法所得结果与最大熵法所得结果十分接近. 以蒙特-卡洛法所得的硫原子和 C_6 六元环的原子参数作为初始结构,经里特沃尔德法修正和差值傅里叶法合成,获得全部非氢原子的位置,所得结果与参考文献[62]的结果在实验误差范围内是一致的.

表 7.10　p-$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$ 晶体结构中硫原子和 C_6 环原子参数蒙特-卡洛法计算结果(第二行)和参考文献[62]结果(第一行)的比较

原　子	x	y	z	Δ/Å
S	0.6835(3)	0.1583(9)	0.4085(7)	
	0.6692	0.1486	0.4031	0.26
C1	0.596(1)	0.332(2)	0.329(2)	
	0.585	0.306	0.330	0.26
C2	0.595(1)	0.531(2)	0.223(2)	
	0.578	0.478	0.209	0.43
C3	0.528(1)	0.648(2)	0.166(2)	
	0.510	0.603	0.151	0.41
C4	0.457(1)	0.613(2)	0.201(2)	
	0.450	0.556	0.215	0.38
C5	0.466(1)	0.392(3)	0.289(2)	
	0.457	0.384	0.336	0.47
C6	0.528(1)	0.244(2)	0.352(2)	
	0.525	0.259	0.394	0.39

注:Δ 为蒙特-卡洛计算法所得的原子位置与参考文献[62]所得的原子位置间的距离.

例二　化合物 p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 的晶体结构未被测定过. 取粉末衍射图谱观察到的前20条衍射线,经指标化,属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,点阵常数 $a=16.020$Å, $b=4.607$Å, $c=11.715$Å, $\beta=109.33°$,每单胞的化合式单位 $Z=4$. 晶体结构的测定用蒙特-卡洛法分两阶段进行,第一阶段只考虑 Br 原子,第二阶段除考虑 Br 原子外,加上 C_6 环刚体和与 Br 原子对位的碳原子,每一阶段都计算1000次蒙特-卡洛移动,第一阶段在正交参考网格中 Br 原子每一次 x,y,z 最大的变化量为 ±0.1Å. 在整个计算过程中比例参数 K 都保持为3,在蒙特-卡洛移动数324获得 Br 原子最佳的位置: $x=0.0723$, $y=0.0570$, $z=0.1830$. R_{WP} 为45.2%, Br 原子随机位置的 R_{WP} 的典型值为55%,只有一些与上述位置对称相关的位置的 R_{WP} 小于48%. 因此 R_{WP} 成功地判别了 Br 原子的最佳位置选择. 第二阶段将 Br 原子固定于最佳位置,让 C_6 环刚体和对位碳绕通过 Br 原子位置的随机轴转动,随机的角位移限制为 ±9°,比例参数 K 固定为3,刚体骨架大部分位置的 R_{WP} 约为52%,只有两个结构模型的 R_{WP} 小于45%,其中一个是蒙特-卡洛移动数为38时, $R_{WP}=42.1\%$,另一个移动数为317时 $R_{WP}=43.0\%$,但蒙特-卡洛移动数为38的结果,相邻分子的 C_6 六元环相距太近,结构上似乎不可取,所以将其弃舍. 表7.11是蒙特-卡洛移动数317时所得的结果.

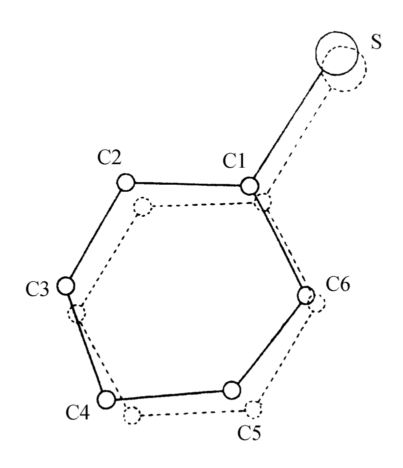


图7.21　p-$CH_3C_6H_4SO_2NHNH_2$ 结构中蒙特-卡洛法计算结果(点线)和最后精修结果(实线)的硫原子和 C_6 环的位置的比较

表7.11　p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 结构由蒙特-卡洛法计算的 Br 原子和 C_6 六元环和对位 C 的原子参数

原　子	x	y	z	Δ/Å
Br	0.0723	0.0570	0.1830	0.19
C1	0.1679	0.1982	0.1800	0.53
C2	0.1710	0.3241	0.0732	0.70
C3	0.2481	0.4626	0.0711	0.95
C4	0.3221	0.4753	0.1757	1.05
C5	0.3189	0.3494	0.2826	0.97
C6	0.2418	0.2108	0.2847	0.71
C7	0.4046	0.6238	0.1734	1.32

注: Δ为蒙特-卡洛法计算的结果与最后精修结果原子位置间的距离.

在蒙特-卡洛法所得到部分结构的基础上,用差值傅里叶分析和利用 $2\theta=$

10°～85°范围内的3769个衍射点经里特沃尔德法拟合修正后，所得的结果 $a=16.0475(4)$ Å，$b=4.6094(1)$ Å，$c=11.7397(3)$ Å，$\beta=109.336(1)°$，其原子参数和温度因子见表7.12，加权剩余方差因子 R_{WP} 为6.66%，图7.22是 p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 的晶体结构示意图.

表7.12　p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 晶体结构原子参数

原　子	x	y	z	$U_{iso}/Å^2$
Br	0.0620(1)	0.0677(4)	0.1879(2)	0.075(1)
C1	0.153(1)	0.299(2)	0.162(1)	0.037(2)
C2	0.134(1)	0.420(2)	0.049(1)	0.037(2)
C3	0.200(1)	0.598(3)	0.032(1)	0.037(2)
C4	0.279(1)	0.637(3)	0.125(1)	0.037(2)
C5	0.294(1)	0.521(3)	0.239(1)	0.037(2)
C6	0.228(1)	0.348(3)	0.259(1)	0.037(2)
C7	0.351(1)	0.829(3)	0.110(1)	0.037(2)
C8	0.419(1)	0.669(2)	0.072(1)	0.037(2)
O1	0.496(1)	0.729(2)	0.102(1)	0.091(3)
O2	0.396(1)	0.484(2)	0.009(1)	0.091(3)
H21	0.066(1)	0.449(9)	-0.007(3)	0.05
H51	0.358(2)	0.529(9)	0.307(3)	0.05
H31	0.186(2)	0.703(9)	-0.055(3)	0.05
H61	0.245(2)	0.205(9)	0.336(3)	0.05
H71	0.385(2)	0.928(7)	0.197(2)	0.05
H72	0.322(2)	0.994(5)	0.045(3)	0.05

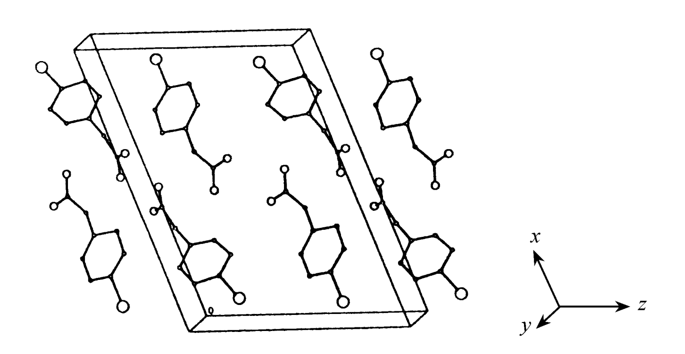


图7.22　p-$BrC_6H_4CH_2COOH$ 晶体结构示意图

大圆圈为溴，中圆圈为氧，小黑点为碳，氢在图中未标出

从上述的例子中可见，蒙特-卡洛法比较适用于分子基团排列已经知道的有机化合物晶体结构的测定. 对于某一基团只需拟合出其中某一原子，特别是重原子的位置，基团中其他原子的位置就容易推论确定. 有机化合物晶体结构中每单胞

所含的原子数目虽然比较多,实际上只需拟合出一些关键原子的位置,整个基团的其他原子位置,也就不难确定. 这样也就大大地减少了计算量,而获得了满意的结果. Tremayne 等人用蒙特-卡洛法测定了一系列有机化合物的晶体结构. 例如:

(1)甲基芴(methylfluorene, $C_6H_4CH_2C_6H_3CH_3$)晶体结构的测定[63]. 甲基芴属单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,每单胞含化合式单位 $Z=4$,点阵常数:$a=14.2784$Å,$b=5.6907$Å,$c=12.3623$Å,$\beta=95.08°$,单胞体积 $V=1000.54$Å^3 用蒙特-卡洛法解出了非对称单位中所含的非氢原子,14 个碳原子(42 个原子参数)的位置.

(2)红荧光素(red fluorescein, $C_6H_4COOHCOC_6H_3OHC_6H_3O$)晶体结构的测定[64]. 红荧光素属正交晶系,空间群为 $Pn2_1a$,每单胞含化合式单位 $Z=4$,点阵常数:$a=10.4595$Å,$b=13.2191$Å,$c=10.5664$Å,单胞体积 $V=1460.97$Å^3. 用蒙特-卡洛法测定在非对称单位中所含非氢原子,包括 20 个碳原子和 5 个氧原子(75 个原子参数)的位置.

(3)2、4、6 三异丙基苯磺酰氨(2、4、6-triisopropyl bengene sulfonamide, $C_9H_{19}C_6H_4SO_2NH_2$)晶体结构的测定[65],2、4、6 三异丙基苯磺酰氨晶体属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,每单胞含化合式单位 $Z=4$,点阵常数:$a=16.9600$Å,$b=8.1382$Å,$c=11.7820$Å,$\beta=104.777°$,单胞体积 $V=1572.41$Å^3,用蒙特-卡洛法测定了非对称单位中包括 1 个硫、1 个氮、2 个氧、15 个碳和 25 个氢共 44 个原子(132 个原子参数)的位置.

7.4.2　体系能量最小法用于测定晶体结构

分散的原子(离子或分子)能够结合为晶体的原因,在于它们相互结合后,使整个体系具有更低的能量. 由相互远离的气态离子或分子结合成晶体的过程中,将有一定的能量释放出来,所释放出的能量称为结合能或称点阵能(lattice energy). 点阵能的表达式见式 2.9 ~2.12,体系的内能与晶体的体积有关,改变体积则需改变外部压力. 基于全部点阵能精确计算,体系能量最小化方法有可能模拟复杂无机化合物精细的结构图像.

点阵能最小化方法测定晶体结构,首先根据粉末衍射法测得点阵常数即单胞体积以及化合式和密度,产生随机的原子(离子或分子)分布,应用简化二体位能模型,初始阶段模拟退火的目的在于确定模拟体系各组分合理的随机排列,在这一阶段忽略了长程库仑相互作用. 继而进行在单胞尺寸不变的情况下,相关原子配位的点阵能最小化的计算,一直至稳定的最小值获得为止. 随后再计算恒定压力点阵能最小的平衡单胞尺寸. 这两个系列的计算都可应用 METAPOCS 程序[66],这一程序可完成短程序项实空间的计算和库仑项Ewald求和的全点阵能计算.

例一　参考文献[56]中所用能量最小法在实验测定的单胞体积内,从随机原

子分布开始模拟了 TiO_2 金红石型的精确的晶体结构,它与已知的实验结果相一致. TiO_2 金红石型结构每单胞含 2 个化合式单位. 在模拟盒中取 6 个离子(2 个 Ti^{4+} 和 4 个 O^{2-})应用 50 种随机初始组合按上述方法进行模拟. 当应用壳模型(shell model)时,等于用 36 个变量进行最小化. 壳模型是将原子核中的每一个核子近似地看作是,在一个包含强自旋 - 轨道偶合作用势的平均场中独立运动的模型. 对于接近球形的原子核,这个平均场可以认为是球形对称的. 在模拟过程没有应用对称性,在 50 种随机初始组合模型中,其中尝试的 41 种都可以得到密度接近实验值的金红石结构;6 种结果的点阵能偏高,且计算的密度偏低,从能量和单胞体积的观点,很容易将其弃舍;另外 3 种初始组合模型产生比金红石结构本身稍高的点阵能,稍低的密度和反常高的单胞体积, 也可将其弃舍. 在初始随机组合的模型中,存在有被弃舍的模型表明,所用的点阵位能模型可能产生远离平衡Ti-O几何的不符合实际的点阵能.

图 7.23 是金红石型 TiO_2 结构能量最小的过程. 图 7.23(a)为 Ti 和 O 离子初始排列,图 7.23(b)是用 METAPOCS 程序 Newton Raphson 方法 90 次能量最小化后的结构. 图 7.23(c)是能量最小的结构,它是金红石 TiO_2 的精确结构.

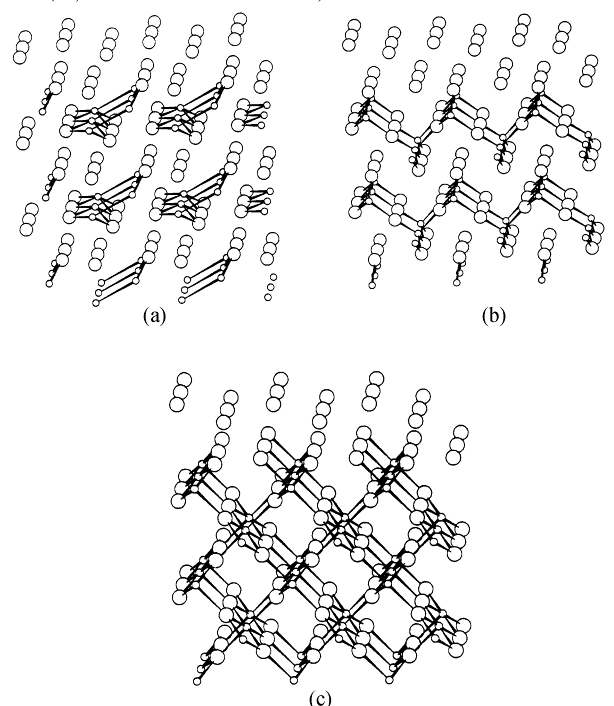


图 7.23　能量最小化法模拟金红石型 TiO_2 晶体结构过程

小圆圈为钛,大圆圈为氧(a) TiO_2 结构的初始离子排列;(b) 最小化进行 90 次后的 TiO_2 结构;(c) 最小化法最后模拟的 TiO_2 晶体结构

例二　硅沸石从理想正交相用最小能量法模拟成功地获得低温下畸变的单斜相[67]. 硅沸石的高温相属正交晶系[68],空间群为 *Pnma*,点阵常数 $a=20.07\text{Å}$,$b=19.92\text{Å}$,$c=13.42\text{Å}$,单胞体积 $V=5365\text{Å}^3$,Si—O 键长为 1.52～1.67Å(平均为 1.59Å),O—Si—O 键角为 97.5°～129.0°,Si—O—Si 的键角为 142.6°～175.0°(平均为 155°). 所用的原子间位能是根据 α 石英晶体结构、弹性、介电等性质经拟合而来. 模型包括两方面:O—Si—O 基团调谐键弯曲位能和"核和壳"位能计算氧的极化能力. 能量最小化是用 Newton-Raphson 方法完成的. 正交结构作为初始组合模型,无限重复单胞的组分为 $Si_{96}O_{192}$. 计算的第一阶段保持体积最小,在试验的单胞尺寸内,让原子弛豫到最小能量位置. 这一位置的点阵能为 −12407 kJ/mol·SiO_2. 在第二阶段加进晶体点阵常数的弛豫,能量稍有下降,其最后点阵能为 −12408kJ/mol·SiO_2. 伴随着单胞尺寸的调整,轴间角发生了变化,$\alpha=90.803°$,其他两个轴间角仍为 90°. 即模拟的结果,在低温硅沸石由正交晶系畸变为单斜晶系,其点阵常数为 $a=19.986\text{Å}$,$b=19.747\text{Å}$,$c=13.324\text{Å}$,$\alpha=90.803°$,$\beta=\gamma=90°$. 单胞体积 V 缩小为 5298Å^3,Si—O 键长为 1.595～1.608Å(平均为 1.601Å). O—Si—O 键角为 106.3°～115.0°,Si—O—Si 的键角为 143.2°～157.9°(平均为 148.8°),与实验测得结构的结果相符合[69]. 高 Si 的 ZSM－5 沸石经 X 射线衍射和核磁共振研究也观察到在 300～350K 从高温正交相(空间群为 *Pnma*)转变为低温的单斜相[70—73]的现象.

上述的模拟计算工作是 0K 的结果,单胞尺寸稍略变小;模拟所得的单斜相不是由于杂质引起的,而是由于氧离子被极化的结果. 当用刚球离子模型进行模拟计算时,单胞仍然保持为正交对称性.

例三　在参考文献[74]中, 应用体系点阵能最小化的方法解释了 β 沸石两种多型体交互生长的现象. Newsam 等人[75]曾用电子显微镜、X 射线衍射和原子间距最小二乘方法模拟技术,研究 β 沸石多型性和相互生长问题,观察到由于层状分子的不同堆积形式,形成了 A、B、C 三种多型体,及其 A、B 两种多型体的大约等量的交互生长和大量无序堆积. A、B、C 三种多型体的点阵常数见表 7.13.

表 7.13　β 沸石晶体点阵常数和点阵能最小化模拟计算结果

β 沸石多型体		点阵常数				点阵能模拟计算结果/kJ/mol·SiO_2			
		a/Å	b/Å	c/Å	γ/(°)	初始结构模型(1)		点阵能最小化最终结果	
						体积不变	压力不变	体积不变	压力不变
A	实验(2)	12.66	12.66	26.41	120	−11867.3	−11867.3	−11935.8	−11938.7
	计算(3)	12.8	12.8	26.9	120				
B	实验(2)	17.90	17.90	14.33	114.80	−11847.0	−11847.0	−11935.8	−11938.7
	计算(3)	18.19	18.19	14.66	113.44				
C	实验(2)	12.8	12.8	13.0	90	−11838.4	−11838.4	−11930.0	−11934.8
	计算(3)	13.0	13.0	13.3	90				

(1)利用 Newsam 等的结构模型[75];(2)实验数据取自 Newsam 等人的实验结果[75];(3)点阵能最小化后所得的结果[74].

点阵能最小化的模拟计算用 METAPOCS 程序[66]，应用与上述例二相同的方法计算结果见表 7.13，点阵常数计算结果与实验结果相差不超过 2.5%. 对于多型体 A，点阵能最小化模拟计算的结构与实验结果无明显差别，对于多体型 B，计算的结果少量偏离 Newsam 等人的模型，它主要涉及结构中的五元环. 在 Newsam 等人的模型中，Si—O—Si 桥是非直线性的，但点阵能最小化计算结果为直线性结构，而计算结果与参考文献[68]的结果相一致. 对于多型体 C，Newsam 等人认为可能是稳定的，但多型体 C 计算的点阵能约比多型体 A 和 B 小 5 kJ/mol· SiO_2（见表 7.13），所以多型体 C 不是很稳定的. 但由于点阵能相差不算太大，在不同的合成条件下，有可能被成功合成. 多型体 A 与 B 的点阵能相同，这可满意地解释了多型体 A 与 B 等量交互生长的实验现象.

7.4.3 金属氧化物结构中金属离子位置的计算机模拟[76]

金属氧化物或其他离子化合物结构可用围绕阳离子的配位多面体来描述，并可用规则多面体构筑晶体结构的骨架，例如硅酸盐结构. 然而许多阳离子具有可变的配位数和不规则的配位多面体形状，以降低点阵能，使结构模拟复杂化. 离子间全部相互作用的平衡趋于最近邻短的 d(M—O) 距离（M 为金属阳离子）和长的阳－阳离子的最短距离 d(M—M)，除了发生金属键合外，通常 d(M—M) > $2r(M^{n+})$，d(M—M) 取决于 M—M 间的排斥力和阳离子与近邻阴离子相互作用的吸力之间的平衡. 把阳离子看成是半径为 d(M—M)/2，按密积方式排列的球体. 对于简单的结构，满足 d(M—M) 值，并符合晶体对称性和晶胞尺寸的阳离子排列方式可能只有少数几种. 假设阳离子是产生衍射强度的主要部分，则 X 射线图谱的模型计算结果和实验观察值的比较，就可以判断阳离子排列是否正确. 进一步模拟或根据晶体学方法确定氧原子的位置.

这一方法的优点在于只考虑阳离子的位置，其他方法多半都需要考虑阳离子和阴离子两者的位置. 它从随机初始模型，通过约束最小二乘方法修正，达到满足上述标准的阳离子排列模型. 约束原子间距离（r），用加权最小二乘方法修正时，常用的函数为 $D(r)=\frac{1}{\sigma^2}(r-r_0)^2$，式中 r_0 为目标距离，σ 是 r_0 的标准偏差. 这个关系式初略近似于化学键位能，所以当修正的最后阶段，在结构的布局已经知道的情况下，它是适用的. 但当只限制全部原子对之间的最小距离，它是不适用的. 对于这种情况，则需要用类刚球位能的函数：$E(r)=(r_+/r)^{12}(r-r_+)^2$. 其中 r_+ 为阳－阳离子间距 d(M—M) 的假设值. 通过选择任意的阳离子位置，在单胞中每个阳离子某一大半径内（约 7Å），全部阳离子之间建立 E 约束，运行约束全矩阵最小二乘方法位置的修正，可以很容易产生可能的阳离子排列. 所产生的阳离子位置取决于初始的组合模型，所以对不同的初始模型，这样的操作必须进行若干次，以便找到

全部可能的阳离子位置组合. 从中抽选符合阳离子对称位置的正确结构模型.

应用 CRYSTALS 程序[77]产生约束和修正初始模型,能够比较快地得到试探性的阳离子排列. 用 LAZY PULVERIX 程序[78]模拟 X 射线衍射图谱,并与实验结果加以比较以确定所得结果的取舍.

例如:$La_2Pd_2O_5$ 晶体结构的测定[76]. X 射线粉末衍射收集了 $2\theta = 10° \sim 90°$ 的数据,经指标化,它属四方晶系,点阵常数 $a = 6.703$Å,$c = 5.630$Å,单胞体积 $V = 252.96$Å^3,每单胞的化合式单位为 2,即每单胞含 4La,4Pd 和 10 氧. 对$(00l)$晶面指数只观察到 $l = 2n$ 衍射线,可能的空间群为 $P4_222$,$P4_2/m$ 和 $P4_2$. 首先假设 $La_2Pd_2O_5$ 空间群为 $P4_222$,即其劳埃群为$4/mmm$. 从实验观察到的衍射线中,取 57 条积分衍射强度转算为$|F_0|^2$,构画 Patterson 图,在$(x\ y\ 0)$和$\left(x\ y\ \frac{1}{2}\right)$面上出现高密度电子云,但在$\left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right)$或$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$位置没有 Harker 峰,这一分析结果说明 $La_2Pd_2O_5$ 晶体结构的空间群不属于 $P4_222$. 它是由于(hkl)和(khl)衍射位置相同,但衍射线强度不能均分所导致的结果,这说明 $La_2Pd_2O_5$ 晶体的空间群应属于$4/m$ 劳埃群,即属于 $P4_2/m$ 或 $P4_2$. 继而,参考文献[76]以空间群 $P4_2/m$ 为基础,计算模拟阳离子 La 和 Pd 的位置. 让 La 和 Pd 离子随机放置在$(x\ y\ 0)$平面,根据若干个 La 和 Pd 氧化物的阳 – 阳离子间的最小距离,设定 La—La,La—Pd 和 Pd—Pd 的 r_+ 值分别为 3.7Å,3.3Å 和 2.8Å 作为 E 约束. 修正了 La 和 Pd 在 $P4_2/m$ 空间群中 4 个原子参数,导致了晶体结构中阳离子位置的稳定解. 从观察到的 106 条单一衍射线中选取 63 条衍射强度可均分的衍射线修正了氧离子的位置. 所得原子参数见表 7.14.

表 7.14　空间群为 $P4_2/m$ 的 $La_2Pd_2O_5$ 晶体结构的原子参数

原子	等效点系	x	y	z
La	4(j)	0.2648(4)	0.1080(6)	0
		0.25(1)M	0.12(1)M	
Pd	4(j)	0.3099(6)	0.5951(6)	0
		0.33(1)M	0.61(1)M	
O(1)	8(k)	0.198(3)	0.402(3)	0.255(3)
O(2)	2(e)	0	0	$\frac{1}{4}$

注:原子参数后括号中的数字为标准偏差,La、Pd 原子参数第二行 M 标示的是模拟阳离子所得的参数.

四方 $La_2Pd_2O_5$ 晶体结构沿 z 轴投影图见图 7.24(a),PdO_4 四配位双键平行于 z 轴的示意图见图 7.24(b). 阳离子 – 氧离子的键长,阳离子 – 阳离子以及氧 – 氧离子的短间距见表 7.15.

从表 7.15 可见,La—La 离子间最短的距离为 3.47Å,与设定的 d(La—La)

3.7Å,相差仅为0.23Å,计算机模拟阳离子位置的方法可作为通常晶体结构分析的辅助方法. 它可用于模拟配位化合物,小分子晶体,以及含有任何近似刚球基团化合物的晶体结构.

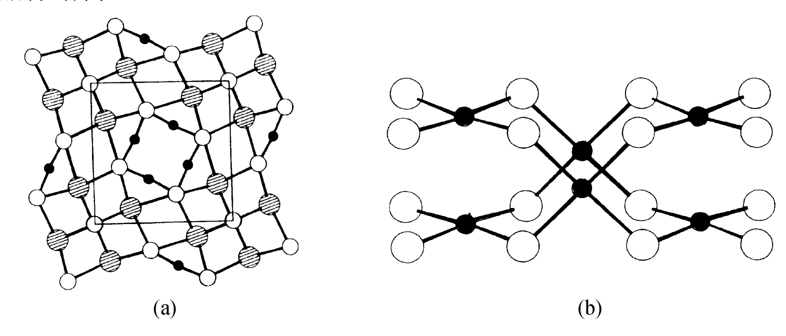


图7.24　四方晶系 $La_2Pd_2O_5$ 的晶体结构示意图
(a)沿 z 轴投影;(b)平行于 z 轴的 PdO_4 四配位双键
黑实圆圈为 Pd 离子,斜影圈为 La 离子,空圆圈为氧离子.

表7.15　$La_2Pd_2O_5$ 结构中不同离子间的距离

阳－阴离子间距/Å	阳－阳离子间距/Å	阴－阴离子间距/Å
La－O(1)　2.48×2	La—La　3.470×1	O(1)－O(1)　2.76×1
La－O(1)　2.64×2	La—La　3.834×1	O(1)－O(1)　2.87×1
La－O(1)　2.69×2	La—La　3.908×4	O(2)－O(2)　2.815×2
La－O(2)　2.378×2	La—Pd　3.261×2	
Pd－O(1)　2.05×2	La—Pd　3.279×1	
Pd－O(1)　2.07×2	La—Pd　3.477×1	
	Pd—Pd　3.850×1	
	Pd—Pd　3.462×4	

7.4.4　分子动力学方法模拟晶体结构

分子动力学是研究分子所受的力和在力的作用下发生运动的各种物理因素,如力、质量、动能、能量、角动量等、……之间的关系. 基于动力学的基本原理,可以根据系统当时状态,以及内部各部分间的相互作用和系统与它的周围环境之间的相互作用来预言随之发生的运动. 参考文献[58]中根据粉末衍射数据里特沃尔德法修正 Na-沸石 Y 的骨架结构,以分子动力学方法为辅助手段模拟了1,4 双溴丁烷分子的重原子 Br 在沸石多孔系统中分布的位置.

Na-沸石 Y 试样($SiO_2/Al_2O_3=4.74$)用波长为1.00010Å 的同步辐射高分辨粉末衍射仪收集了室温和40K,2θ 为3°~63°范围,每步0.01°的阶梯扫描的衍射数据. 指标化结果属立方晶系,空间群为 $Fd3m$,点阵常数 $a=24.889$Å. 以参考文献[79]中报道的沸石结构为初始模型,用里特沃尔德法、GSAS 程序[80]修正了

Na－沸石 Y的晶体结构,所得结果见表 7.16.

表 7.16　Na-沸石 Y 试样的原子参数 Rietveld 法修正结果

原　子	等效点系		RT	40 K
Si/Al	192(i)	x	0.12496(21)	0.1242(19)
		y	0.94518(18)	0.9452(19)
		z	0.03604(19)	0.0364(20)
		U(Å^2)	0.015(3)	0.029(4)
O(1)	96(g)	$x=y$	0.1063(3)	0.107(4)
		z	0.0	0.0
		U(Å^2)	0.024(3)	0.042(4)
O(2)	96(g)	$x=y$	0.2506(3)	0.250(4)
		z	0.1395(4)	0.145(5)
		U(Å^2)	0.024(3)	0.042(4)
O(3)	96(g)	$x=y$	0.1760(3)	0.176(4)
		z	0.9671(5)	0.970(6)
		U(Å^2)	0.024(3)	0.042(4)
O(4)	96(g)	$x=y$	0.1784(3)	0.180(4)
		z	0.3204(5)	0.320(6)
		U(Å^2)	0.024(3)	0.042(4)
Na(II)	32(e)	$x=y=z$	0.23467(30)	0.2341(29)
		Occup.	32	32
		U(Å^2)	0.031(3)	0.026(5)
Na(I′)	32(e)	$x=y=z$	0.0493(4)	0.052(5)
		Occup.	22.6(7)	21.0(8)
		U(Å^2)	0.031(3)	0.026(5)
Br 1	96(g)	$x=y$	0.273(8)	0.268(30)
		z	0.362(13)	0.35(4)
		Occup.	0.7(3)	1.2(5)
		U(Å^2)	0.02[a]	0.02[a]
Br 2,3	96(g)	$x=y$		0.33(3),0.32(3)
		z		0.57(4),0.28(4)
		Occup.		1.7(4),2.0(5)
		U(Å^2)		0.02[a],0.02[a]

注：Occup. 为在该等效点系占有原子数,Si/Al 和 O 原子占满该等效点；
　　a 非修正的原子均方偏移 U 值.

仅靠粉末衍射数据所直接提供的吸附分子构型的信息是有限的,基于这个原因,用分子动力学方法作为辅助手段,模拟吸附分子 1,4－双溴丁烷分子在沸石管道中的占位. 由于 Na(Ⅱ)所占的等效点系完全占满(见表 7.16),在超笼(supercage)中分子的周围环境被严格确定,因此这个系统适合于进行分子动力学模拟. 为计算力场,吸附分子中每个原子的局域电荷用半经验的 MNDO 方法估算[81],所得结果见表 7.17.

表 7.17　用于分子动力学模拟的 1,4 双溴丁烷分子的原子电荷

原子	电荷	原子	电荷
Br1 = Br2	−0.1358	H11 = H12	0.0347
C1	0.0402	H21 = H22	0.0236
C2	−0.0210		

Na^+ 离子的局域电荷假设为 +1,同时被相等的 6 个近邻骨架的氧离子所中和. 骨架内、分子内和骨架 − 分子间的原子间位能可从 DISCOVER 程序[82] 中得到. 该程序编码并可全部用于模拟计算. 首先,仅用没有周期边界条件的一个超笼进行模拟,当分子动力学运算时,骨架和 Na(Ⅱ)位置的4 个 Na^+ 离子固定. Na^+ 离子的位置取自实验的结果,每一次分子动力学运算运行 10,000 步,1fs 时间间隔. 当允许全部吸附分子可以运动时,从能量最小位置开始,初始在高温(1200K)下分子动力学模拟表明,两个 Br 在离 Na^+ 离子 3 ~5Å 的短距离内大范围游动. 当冷却至400K,其中一个溴原子固定在离 Na^+ 离子约3Å 的位置,但它保留在等效点系意义明确的小范围内. 1,4 双溴丁烷分子另一端的第二个溴原子是很活动的,并保持与其中的一个阳离子相距约 3 ~5Å. 但由于第一个溴原子的定位,限制了它的移动. 在40K 时,模拟的结果表明,两个 Br 原子占据接近于[111]轴的同样的等效点系 96(g),每个 Br 原子离 Na(Ⅱ)等效点系的阳离子约 3Å. 40K 和室温的傅里叶分析所得的结果与分子动力学模拟的结果相一致.

7.4.5　模拟退火法测定晶体结构[57]

沸石及其相关材料的构架结构(framework structure)多半是由 TO_4(T = Si 或 Al)四面体联接而成. X 射线粉末衍射可以测定它们的晶胞参数和一些对称性信息,化学分析和吸附实验可导出单胞中构架四面体的数目 n_T 和粗略孔径. 但是由于合成的分子筛几乎都是微晶的,用通常的衍射方法测定其晶体结构受到限制,测定构架结构的传统方法主要依靠构筑物理模型. 模拟退火(simulated annealing)法的粗略 T 原子的位置从单胞尺寸和对称性推导而得,而 n_T 值由计算机模拟. 根据基于 T—T 间距,T—T—T 夹角和第一近邻 T 原子数目的价值函数(cast function). 对于初始随机的 T 原子分布,用 Monte-Carlo 法模拟退火优化体系能量最低的 T 原子位置. 模拟退火法实质上就是能量最低法和蒙特 − 卡洛法的结合.

模拟退火法定义体系中某一 T 原子构型总能量为全部独立 T 原子能量的总和. T 原子能量基于 T—T 间距,T—T—T 夹角,第一近邻数 N_1,以及当 T 原子可能占据对称元素位置时,还原为初始 T 原子的对称操作数目计算而得.

图 7.25 是相对能量分别随 T—T 原子间距(a),T—T—T 夹角(b)和对称相关两个原子汇合距离(c)的关系. 图 7.25(a)和(b)的 T—T 原子间距和 T—T—T 原子间夹角的能量函数关系,是根据大量已知的沸石构架结构通过平滑放样函数拟

合到玻尔兹曼平衡所得的结果. 图7.25只显示出中心部分,T—T间距为0和5Å时,其线性外推能量(相对单位)分别为1000和0. T—T—T夹角为0和180°时,其外推能量(相对单位)分别为5000和0. 只有当两个T原子间距小于某一最小限定值,对称相关的两个原子对体系总能量才有贡献. T的第一近邻(典型的近邻间距在3.7Å半径以内)的配位数为0,1,2,3,4,5,6个T原子时,对体系总能量(相对单位)的贡献分别设定为1000,800,600,300,0,300和600.

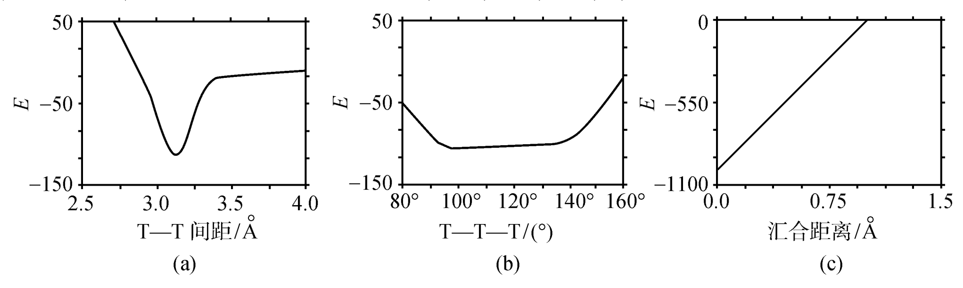


图7.25　T—T原子间距(a)、T—T—T夹角(b)和对称相关的两个T原子汇合距离(c)与体系相对能量E的关系

模拟退火法优化后,可能产生多个低能量的四配位构型的T原子位置(典型情况每一轮产生2~20个). 应将其保留,并用分子图像分析方法作进一步评估,或在构架结构中的T—T原子的中间位置加上氧原子,用距离最小二乘方法(distance least-squares, DLS)优化氧原子位置,以及X射线粉末衍射图谱模拟确定合适的结构模型. 参考文献[57]用模拟退火法测定了原是结构未知的属六角晶系,空间群为$P6/mmm$,点阵常数$a=18.4$Å,$c=7.5$Å的硅酸锂镓沸石的晶体结构.

§7.5　粉末衍射测定晶体结构的最大熵法

在科学研究工作中常常是根据所测得的实验数据和给定的条件或假设,用以求解导致所观察现象的原因,这种求解情况称为“逆问题”. 但是由于实验数据的不完全,或存在测量误差,或既不完全又存在测量误差,以及假设的不尽符合实际,导致所求的解在存在性,唯一性和稳定性方面的不确定性.

通常可以把实验数据和给定条件或假设看作信息论中对解的某些信息,所求的解可以认为是一种信息源. 在根据部分已知的信息来推论信息源时,可用最大熵原理. 它是应用具有最大熵的概率分布来描述,从所有可能的解中选择熵最大的解. 最大熵方法获得的解符合第一原理,即在数据不完全的情况下,解必须和已知数据吻合,对未知部分只作最少的假设. 由于最大熵的解仅依赖客观的测量数据,最大限度地摒弃了人为添加的条件或假设,因此它是最超然、最客观和最可能

真实的解.

由于计算机技术和软件的发展和完善,只依据粉末衍射数据,应用最大熵法测定晶体结构,无须分离粉末衍射图谱重叠峰成为可能. 因此,20 世纪 90 年代最大熵法开始在粉末衍射结构分析中得到应用,例如参考文献[83]~[88],国内也有综述文章[89]对信息熵与最大熵原理,晶体结构分析中的最大熵问题,相角问题等加以介绍. 本节仅就最大熵的原理,在 X 射线粉末中的应用等有关问题加以简要的叙述.

7.5.1 最大熵法原理

1948 年 Shannon 创立信息论时[90],找到一个唯一的量来量度信息源的不确定性. 这个量与热力学和统计力学中的熵在数学形式上和物理意义上都相似,称为"Shannon"熵或信息熵. 粉末衍射晶体结构最大熵测定法中的熵就是信息熵.

如果对一个离散信息源 X 只有部分知识,即信息源具有不确定性,可用分布概率 P_K 来描述,P_K 为 X 值取 X_K 的概率,且 P_K 为归一化的,如果信息源不确定性 N 满足下列 3 个条件:

(1) $N(P_1, P_2, \cdots, P_n)$ 是 $P_K(K=1,2,\cdots,n)$ 的连续函数.

(2) 如果所有 P_K 相等,$P_K=1/n$,则 $N(1/n,\cdots,n/n)$ 是 n 的单调递增函数,即 N 随信息源的不确定度的增加而增加.

(3) 满足可加性,即信息源的不确定度与实验步骤无关.

Shannon 证明了满足上述条件的 N 具有唯一的形式:

$$N(P_1, P_2, \cdots, P_n) = -c\sum_{K=1}^{n} P_K \ln P_K \tag{7.11}$$

常数 c 取决于所用的单位,通常取 $c=1$,则式(7.11)所定义的 N 即为信息熵 S,它是信息源不确定性的量度.

$$S(P_1, P_2, \cdots, P_n) = -\sum_{K=1}^{N} P_K \ln(P_K/Q_K) \tag{7.12}$$

对于连续信息源

$$S(P(x)) = -\int_V P(x)\ln[P(x)/Q(x)]\mathrm{d}x \tag{7.13}$$

式(7.12)中的 Q_K 是先验推测的估计值,可假定是平滑的,$Q_K=1/n$. 若对解的性质有所理解(即所谓先验知识),式(7.13)中的 $Q(x)$ 取为先验概率分布,$Q(x)=1/V$.

应用最大熵法研究实际问题,关键是建立该问题所相应的合适的最大熵问题,即考虑解的存在性,唯一性和稳定性. 最大熵原理指出,在所有可能的解中,应该选择其熵最大的解. 所谓最大熵问题就是在已知信息的约束下,求信息熵的最

大值.

7.5.2　晶体结构分析中的最大熵问题

X 射线晶体结构分析是一种典型的逆问题,即从 X 射线衍射所得的实验数据用来构筑三维的晶体结构,20 世纪 80 年代初,最大熵法被用于 X 射线单晶结构分析[91~93],随后对最大熵法测定晶体结构的理论、算法、计算机程序及实验应用进行了系统的研究[94~100],20 世纪 90 年代初最大熵法推广到粉末衍射法晶体结构分析方面的应用[83~89].

在晶体结构分析中,若用连续的电子密度函数 $\rho(x)$ 代替一个个分立的原子,则结构因子 $F(\mathrm{H})$ 可用式(7.14)表示. H 代表(hkl)衍射面指数,x 为原子在晶胞中的分数坐标(xyz)

$$F(\mathrm{H}) = \int_V \rho(x)\exp(2\pi i \mathrm{H}\cdot x)\mathrm{d}^3 x \tag{7.14a}$$

$$\rho(x) = V^{-1}\sum_{\mathrm{H}} F(\mathrm{H})\exp(-2\pi i \mathrm{H}\cdot x) \tag{7.14b}$$

式(7.14a)和式(7.14b)是电子密度函数 $\rho(x)$ 和结构因子 $F(\mathrm{H})$ 之间的关系式,它们互为 Fourier 变换. 式(7.14b)中的 $\sum_{\mathrm{H}}$ 为对所有 H 求和.

在 X 射线晶体学中,单位结构因数 $U(\mathrm{H})$ 定义为 $U(\mathrm{H}) = F(\mathrm{H})/F(0)$. $F(0)$ 为(0 0 0)衍射的结构因数,其数值等于一个晶胞内的总电子数. 将晶体结构看成是全同散射中心(电子)在晶胞中的某种分布,设 $q(x)$ 为电子在 x 位置的概率密度,则有:

$$U(\mathrm{H}) = \int_V q(x)\exp(2\pi i \mathrm{H}\cdot x)\mathrm{d}^3 x \tag{7.15}$$

$$q(x) = V^{-1}\sum_{\mathrm{H}} U(\mathrm{H})\exp(-2\pi i \mathrm{H}\cdot x) \tag{7.16a}$$

$$= V^{-1}\left[1 + 2\sum_{\mathrm{H}}{}' \,|U(\mathrm{H})|\cos\left(2\pi \mathrm{H}\cdot x - \varphi(\mathrm{H})\right)\right] \tag{7.16b}$$

根据 Friedel 定理,$U(\mathrm{H}) = U(-\mathrm{H})$,式(7.16b)中的 $\sum_{\mathrm{H}}{}'$ 仅对倒易空间中不含原点的半空间求和. $\varphi(\mathrm{H})$ 为 H 衍射的相角.

在 X 射线衍射实验工作中,所测定的量是衍射强度,即可测定的是 $|F(\mathrm{H})|^2 = F(\mathrm{H})F^*(\mathrm{H})$,相角的信息丢失了. $|F(\mathrm{H})|^2$ 是与散射密度自相关的 Patterson 函数 $P(x)$(晶体结构的原子间矢量图)的傅里叶分量.

$$|F(\mathrm{H})|^2 = \frac{1}{2}\int_V P(x)\cos(2\pi \mathrm{H}\cdot x)\mathrm{d}^3 x \tag{7.17}$$

在粉末衍射实验中,一些衍射线可能重叠,一般情况下,测量的观察值 G_i 用式(7.18)表示

$$G_i = \sum_{n=1}^{N} J(\mathrm{H}_n) |F(\mathrm{H}_n)|^2$$
$$= \int_V P(x)\left[\sum_{n=1}^{N}\left\{\sum_{j=1}^{J}\cos(2\pi\mathrm{H}_{nj}\cdot x)\right\}\right]\mathrm{d}^3x \tag{7.18}$$

式中 J 是对称等效衍射的数目,虽然观察值不再是任何有价值函数的傅里叶系数,然而式(7.18)仍然是线性的,假如帕特森图可被分割为 N_P 块,G_i 可用式(7.19)表示

$$G_i = \sum_{K=1}^{N_P} R_{iK}P_K (i = 1,2,\cdots,N_{\text{obs}}) \tag{7.19}$$

系数 R_{iK} 相当于式(7.18)方括号内的量,帕特森熵是求式(7.12)或(7.13)极大值的最大熵问题.

在实际的工作中,由实验获得的数值总是有误差,若要求解满足严格的约束条件式(7.15),将可能导致最大熵问题无解. 解决的方法是使用比较宽松的约束条件

$$X^2 = \sum_{i=1}^{N_{\text{obs}}} \frac{1}{\sigma^2}(D_i - G_i)^2 = N_{\text{obs}} \tag{7.20}$$

式(7.20)中的 D_i 是实验观察值,σ 为观察值的标准偏差,X^2 分布的期望值为数据点的个数. 如果所有衍射 H 的相角为已知的,式(7.20)作为约束条件最大熵问题,所求的解存在,且是唯一的,如果 H 的相角为未知的,用 $|D_i|$ 和 $|G_i|$ 代替式(7.20)中的 D_i 和 G_i 则所求的解不存在,或不是唯一的.

上述最大熵算法的关系式含蓄地假设了散射强度任一位置都是正的,这个假设对 X 射线结构分析是正确的,但是对于中子衍射帕特森强度可能存在有负值. 在这种情况下,帕特森熵分为固有的正贡献和负贡献两部分,式(7.12)和(7.19)相应改写为:

$$S = \sum_{K=1}^{N_P}\left[P_K^+ \ln(P_K^+/Q_K^+) + P_K^- \ln(P_K^-/Q_K^-)\right] \tag{7.21}$$

$$G_i = \sum_{K=1}^{N_P} R_{iK}(P_K^+ - P_K^-) \quad (i = 1,2,\cdots,N_{\text{obs}}) \tag{7.22}$$

最后阶段衍射数据三维重现是通过计算各个最大熵帕特森函数的傅里叶分量和分离重叠衍射强度来完成的.

$$|F(\mathrm{H}_n)|^2 = \frac{1}{2}\int_V P_{ME}(x)\cos(2\pi\mathrm{H}_n\cdot x)\,\mathrm{d}^3x \tag{7.23}$$

7.5.3　相角问题

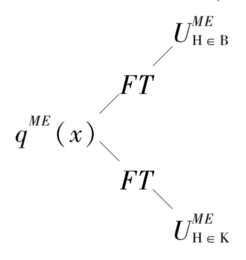
应用最大熵方法测定晶体结构时,需要知道包括结构振幅 $|F|$ 和相角 φ 的结

构因数$F(\mathrm{H}) = |F(\mathrm{H})|\exp[\mathrm{i}\varphi(\mathrm{H})]$. 然而从衍射强度中只能测得结构振幅$|F|$,相角 φ 很难直接从衍射数据中得到,解决的方法是给衍射线 H 赋于可能的相角 φ(H). 但所赋于的相角是否正确必须作出判断,并进行修正. 最大熵法是根据最大似然原理,求出最大熵的分布. 其具体做法如下[86]:

(1) 将衍射数据进行归一化处理,得到单位结构因数 $U(\mathrm{H}) = F(\mathrm{H})/F(0)$,将所有衍射数据分为两类:非重叠峰{N}和重叠峰{O}.

(2) 在非重叠峰{N}中,选取满足通常规则和标准的衍射,定义为原点和左右对形体. 假设一些衍射线的相角为已知的,把这些衍射线作为当前的基线组{B}. {B}包括全部或部分不重叠的衍射峰(B⊇N),其余的衍射线作为非基线组{K}.

(3) 属于基线组{B}的衍射 H(H∈B)用作为约束条件,求解最大熵分布 $q^{ME}(x)$. $q^{ME}(x)$可重现属于基线组{B}的衍射 H 的振幅和相角,但不属于基线组{B}的衍射H(H∉B)仍然是最超然的(maximally non-committal). 最大熵分布 $q^{ME}(x)$图产生相角外推,即通过它的傅里叶变换可得基线组{B}和非基线组{K}的衍射 H(H∈B 和 H∈K)的单位结构因数$|U^{ME}(\mathrm{H})|$和相角 $\varphi^{ME}(\mathrm{H})$.



对于基线{B}衍射 H 的 $U^{\mathrm{obs}}(\mathrm{H})$和 $U^{ME}(\mathrm{H})$的拟合是很重要的. 如果拟合不够,将降低外推的能力,但拟合过头,将出现虚假的结果,削弱了似然函数的计算,还经常引起对数似然函数增量 LLG(log-likelihood gains)否定的结果. 作为拟合的量度可应用简化 χ^2 统计法.

$$\chi^2 = (2n_a + n_c)^{-1}\sum_{\mathrm{H}\in\mathrm{B}} g_{\mathrm{H}}^{-2}[\,|U_{\mathrm{H}}^{\mathrm{obs}}| - |U_{\mathrm{H}}^{ME}|\,]^2 \tag{7.24}$$

式(7.24)中的 n_a 和 n_c 分别为基线组中非中心衍射和中心衍射的数目,$(2n_a + n_c)$总和是自由度的总数,g_{H} 是方差的量度,由四部分组成.

$$g_{\mathrm{H}}^2 = \sigma_{\mathrm{H}}^2 + p\varepsilon_{\mathrm{H}}\Sigma \tag{7.25}$$

式(7.25)中的 ε_{H} 是 H 衍射的标准的 ε 因子,σ_{H}^2 是$|U_{\mathrm{H}}^{\mathrm{obs}}|$的估计方差,Σ 为经似然函数修正的单胞中原子有效数 N_{eff}的倒数,即 $\Sigma = 1/N_{\mathrm{eff}}$. p 是经验常数,通常可取1,但是在粉末衍射中,由于结构本身很小,N_{eff}可能很小,则 Σ 将很大,在这种情况下,应调整 p,以便保证满足拟合要求.

熵的最大化用指数模型完成,线搜索一直进行到 $\chi^2 < 1.25$,而后用熵和约束函数两者的双立方模型进行较慢的面搜索,计算至 χ^2 保持为 1.

一般说来,$|U_{H}^{obs}||U_{H}^{ME}|$的乘积愈大,相角的外推愈可靠,外推可属于非重叠衍射峰和重叠衍射峰两类.

(4) 当基线组{B}只包括3或4条衍射线时,其外推必定是不充分的,大部分衍射线将不具有可靠的外推数值和相角,因此必须增加基线组{B}中的衍射线数目,但如果增加强衍射线到外推基线组,由于可能得到的是局部最大熵的解,而造成困难. 所以新挑选作为基线组{B}的衍射线应满足下列条件:

(i) 目前最大熵分布 $q^{ME}(x)$知道最少的,而且未知程度大的衍射线,即$|U_{H}^{ME}|$接近于0,因而新基线能增加较多的信息.

(ii) 最小的分辨率. 因为过早地使用包括原子细节的数据,容易遗漏真实的分布.

(iii) 新增加的基线,最好能增加基线组的次近邻衍射线,即新衍射线不仅能增加次近邻衍射线的数目,而且尤其能增加次近邻中具有大的或很小的单位结构因数 U 值的衍射线数目.

(iv) $|U_{H}^{obs}|$尽可能地大.

(v) 尽可能地选择中心对称衍射线,因为中心对称衍射,其可能的相角是确定的.

图7.26示出的是相树的初始阶段,位于同一线上的每一列交点在基线组中具有相同的衍射线,但相角不同. 这些交点称为等价交点. 由于每一个交点都可进行熵的最大化,(利用基线组衍射的$|U_{H}|$及假定的相角值),并根据上述(1)~(4)产生下一组交点. 显然这样的相树将容易使计算上不易掌握. 所以应采用似然函数去删除某些相树和识别确定有希望的相树.

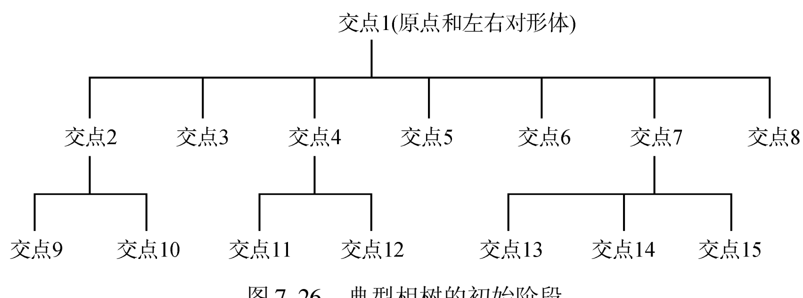


图7.26　典型相树的初始阶段

(5) 粉末法所用的似然函数的对角线形式与单晶数据相同,对基线组中新增衍射线相角的可能赋值可根据单晶结构分析中所采用的方法,详见参考文献[85,94]的叙述,这个近似法足够满足粉末法求解晶体结构.

似然函数还可以修正式(7.25)中的Σ参数,单胞中有效原子数 N_{eff}取决于衍射数据的质量和分辨率. N_{eff}随着数据分辨率和基线组数目的增加,以及外推能力的增强而增加.

保留一些最大似然函数和最大熵的交点,放弃其他的结点,假如相角确有疑问,MICE 程序还允许返回到被弃舍的交点.

(6) 对于所保留的交点,重复进行上述操作,直至全部较强的单位结构因数 U 的相角都有可信的外推值为止. 必须强调指出,最大熵分布 $q^{ME}(x)$ 不是传统意义的密度图,但从中可提取原子坐标. $q^{ME}(x)$ 被用来产生重心图,其中属于基线组{B}和非基线组{K}两系列衍射被用来确定加权的傅里叶系数,重叠峰也被包括在内.

7.5.4　应用实例

例一　参考文献[83]作为实例,用中等分辨率的中子粉末衍射仪收集金红石结构的 TiO_2 粉末衍射数据,以检验从粉末衍射数据,用最大熵法测定晶体结构的一般适用性和有效性. 金红石型 TiO_2 结构具有较高的四方对称性,空间群为 $P4_2/mnm$,点阵常数 $a=4.5929$ Å,$c=2.9581$ Å. 中等分辨率的衍射数据可以确保衍射线合理的重叠程度,再者对于中子衍射,氧原子为正散射中心,而钛原子为负散射中心,使实例更具代表性.

图 7.27 是 TiO_2 金红石型结构的中子衍射图谱,用两种方法:分峰后直接用傅里叶变换法和最大熵法,求解 TiO_2 晶体结构并进行比较.

在中子衍射强度归一化后,用 Pawley 提出的分峰技术[101],最小二乘方法修正拟合峰形,除了测定晶胞尺寸的布拉格衍射位置和峰宽变量外,对于相距小于半高宽(FWHM)的布拉格衍射重叠峰的衍射强度取其均分值,在 130 条衍射线丛中获得 177 条衍射线,其中不重叠的衍射线有 97 条,观察与计算的衍射图谱符合得很好,拟合优度 $\chi^2=1.371$. 如图 7.27 所示.

图 7.28(a~c)是根据 Pawley 峰形修正法提取的金红石型 TiO_2 的结构振幅,直接用傅里叶变换合成法所得的帕特森 x-y 截面图. 从图中明显可见,在帕特森图上清楚地存在着由于傅里叶断尾误差所引起的波动和由于布拉格重叠峰强度的错分析产生的原子间矢量峰的劈裂. 这是不可能从中得出确定可信的原子间矢量.

图 7.29 示出的是帕特森熵和拟合优度 χ^2 随迭代数的变化,从均匀分布开始,经过 64 次迭代的结果. 开始阶段熵降低,39 次迭代之后熵达到最大值,并保持稳定. 图 7.28(d, e, f)是最大熵法所得的帕特森 x-y 截面图,与直接傅里叶合成所得的图 7.28(a, b, c)相比存在明显的差别. 图 7.28(d, e, f)具有明锐的正(实线)和负(虚线)帕特森峰,它们所确定的原子间矢量位置与真实的位置十分接近,见表 7.18 所示.

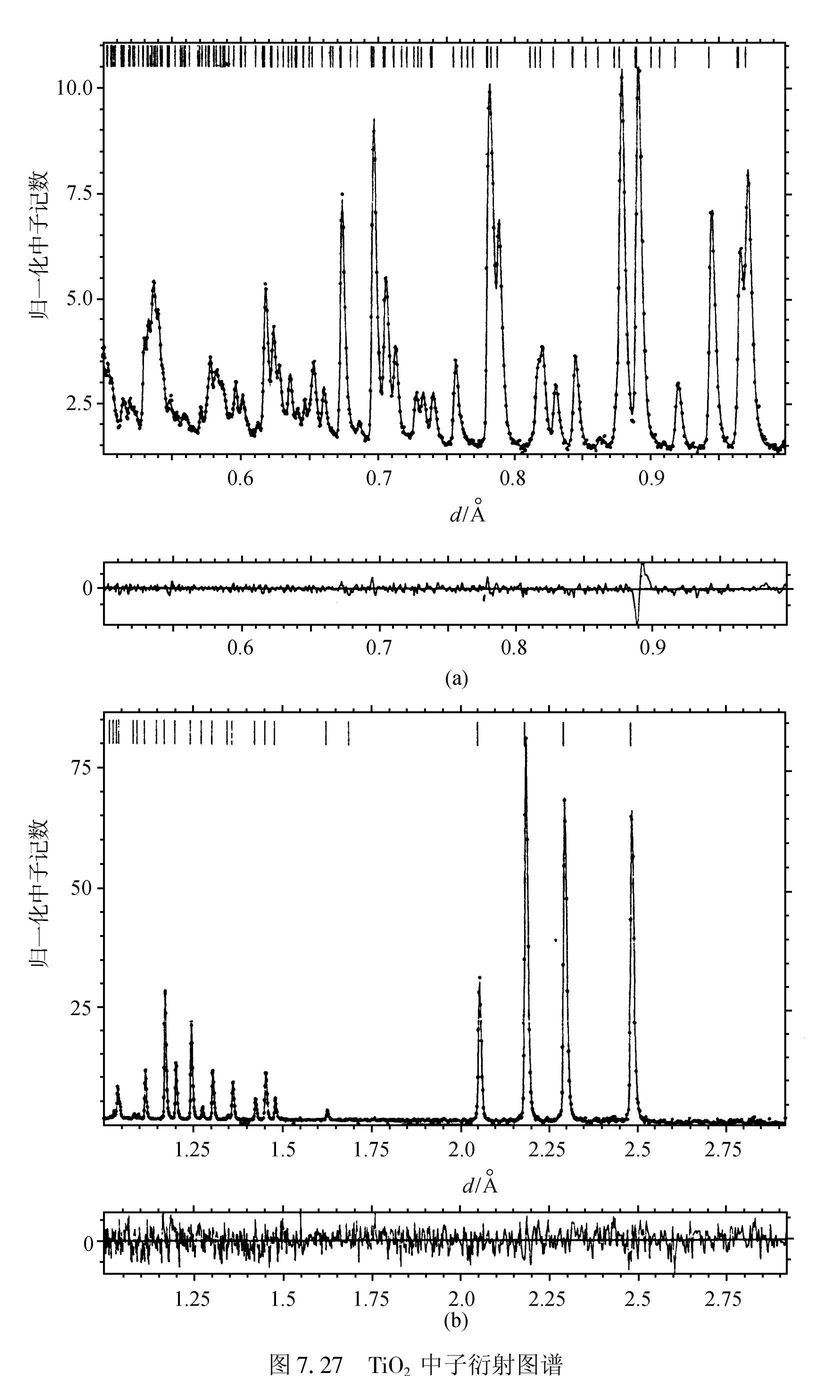


图 7.27　TiO_2 中子衍射图谱

黑点· 为观察值，实线为计算值，面间距 d 值的范围分别为 0.5～1.0Å(a)和 1.0～2.9Å(b)全谱目视可观察的只有 65 条衍射线，图上部竖直线为布拉格衍射位置，下部为强度的观察值与计算值的标准偏差

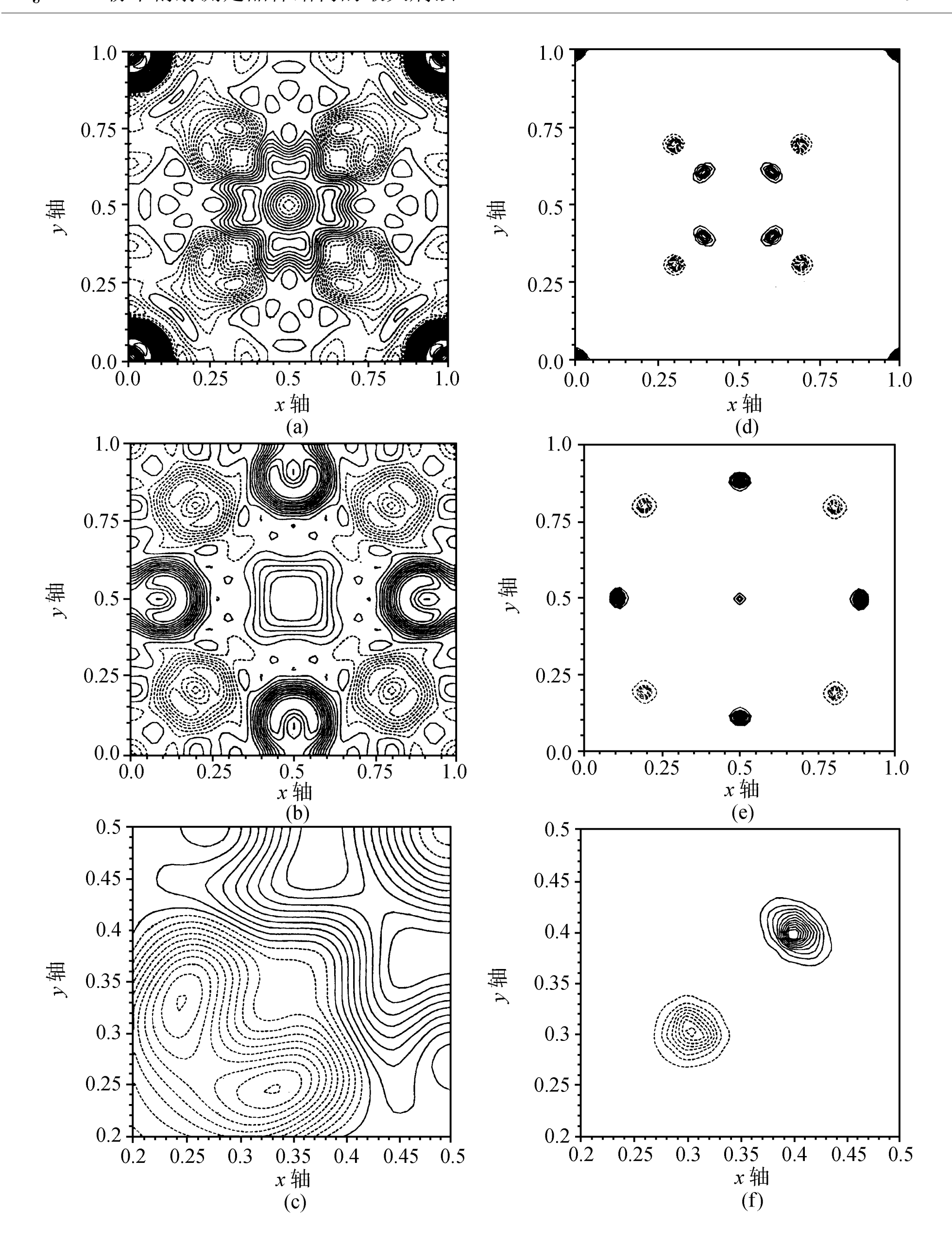


图 7.28　傅里叶变换合成和最大熵重构的 TiO_2 帕特森 x-y 截面图的比较

其中(a)$z=0$,(b)$z=\frac{1}{2}$,(c)是(a)的 $0.2<x(y)<0.5$ 部分放大的傅里叶变换合成截面图

(d),(e)和(f)分别相应于(a),(b)和(c)的最大熵重构的截面图

从表 7.18 可见,最大熵帕特森图观察到的矢量位置与真实位置的典型偏差约为 $0.0015a\approx0.007$Å,这个数值比 60 等分的分辨率 $a/60\approx0.08$Å 高一个数量级,

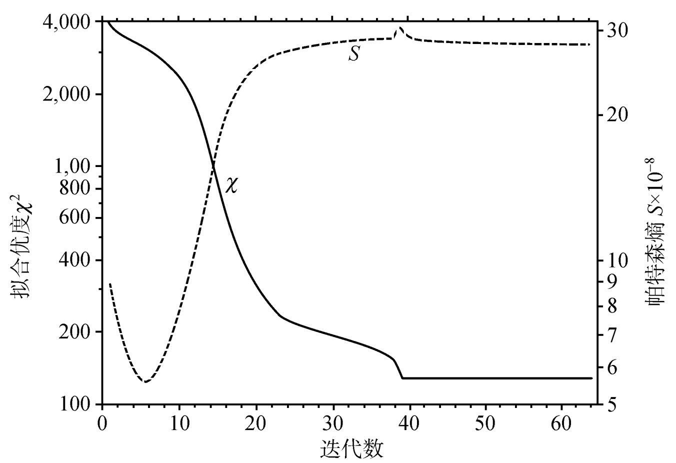


图 7.29　帕特森熵 S 和拟合优度 χ^2 随迭代数变化

（帕特森熵负值是本征固有的性质）

表 7.18　最大熵帕特森图的原子间矢量位置和强度 I 与真实位置和强度 I 的比较

	x	y	z	Δ	I (ME)	I (True)
	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.671	1.147
Ti—O	0.3041	0.3041	0.0000	0.0010	−0.387	−0.399
O—O	0.3949	0.3949	0.0000	0.0064	0.325	0.337
Ti—Ti	0.5000	0.5000	0.5000	0.0000	0.166	0.118
Ti—O	0.1942	0.1942	0.50000	0.0014	−0.358	−0.399
O—O	0.5000	0.1110	0.5000	0.0014	0.667	0.673

注：Δ 为 ME 和真实原子间矢量的分数差.

比所测量的最小面间距 d(0.487Å) 约小两个数量级. 从最大熵帕特森图所计算得的氧原子分数坐标为 0.3041，氧原子真实的位置为 0.3048，它们之间在误差范围内实际上是没有差别的. 此外从图 7.28(f) 还可以明显地观察到氧原子热运动各向异性.

从拟合剩余方差因子 R 的比较，也可以看出最大熵算法的 R_{ME} 显著地优于重叠峰均分的傅里叶变换所得到的 R_{EQ} 的结果

$$R_{\mathrm{EQ}}=\left[\sum^{N}w(\mathrm{H})(F(\mathrm{H})_{\mathrm{EQ}}-F(\mathrm{H}))^2/\sum^{N}w(\mathrm{H})F(\mathrm{H})^2\right]^{1/2}=34.0\% \quad (7.26)$$

$$R_{\mathrm{ME}}=\left[\sum^{N}w(\mathrm{H})(F(\mathrm{H})_{\mathrm{ME}}-F(\mathrm{H}))^2/\sum^{N}w(\mathrm{H})F(\mathrm{H})^2\right]^{1/2}=14.1\%$$

$$R_{\mathrm{EX}}=\left[N/\sum^{N}w(\mathrm{H})F(\mathrm{H})^2\right]^{1/2}=6.5\%$$

其中 R_{EX} 是在统计误差基础上的预期的剩余方差 R 因子，$F(\mathrm{H})$ 是结构因数的观察值，$F(\mathrm{H})_{\mathrm{EQ}}$ 和 $F(\mathrm{H})_{\mathrm{ME}}$ 分别为强度均分法和最大熵法结构因数的计算值，N 是

$|F(\mathrm{H})|$的数目,$w(\mathrm{H})$是$|F(\mathrm{H})|$标准偏差均方的倒数.

例二　参考文献[87]用STOE STAD1/P高分辨德拜－谢乐型衍射仪,Ge单色器单色化的$\mathrm{Cu}K\alpha_1$辐射,覆盖2θ约6°的位敏探测器,试样$LiCF_3SO_3$安装在直径为0.5mm的毛细管中,每步0.02°,收集了$7.5° < 2\theta < 80°$范围内试样的衍射数据,收集的总时间约为15h.考虑到Li的X射线散射因子小,约5g $LiCF_3SO_3$试样在N_2气保护下装在V(钒)制圆柱容器中,用时间－飞行中子衍射仪收集$0.65\text{Å} < d < 3.0\text{Å}$范围的中子衍射数据.

$LiCF_3SO_3$是晶体结构未知的化合物,晶体结构的测定只用X射线粉末衍射数据和最大熵方法.结构的最后修正结合使用了时间－飞行中子衍射数据和X射线粉末衍射数据.指标化结果表明,$LiCF_3SO_3$晶体属单斜晶系,点阵常数$a = 10.2432(2)\text{Å}$,$b = 5.0591(1)\text{Å}$,$c = 9.5592(3)\text{Å}$,$\beta = 90.319(2)°$.每单胞含4个化合式单位,根据衍射线的消光规律,可唯一地确定$LiCF_3SO_3$晶体所属的空间群为$P2_1/c$.应用Le Bail分峰法[102],结合GSAS程序[80]对$7.5° < 2\theta < 60°$范围内的衍射数据进行分峰,获得了142个衍射线的积分强度,目测可以看出其中95个为非重叠峰,47个为重叠峰.由于分峰得到的重叠峰各个衍射线强度数据的准确性较差,将重叠峰分为20组(最多的包括4条衍射线),每组重叠衍射峰的强度加和起来作为单峰处理.

将所获得的强度数据输入常规的MITHRIL和SIRPOW等直接法程序[103,104],并经归一化处理,获得单位结构因子U_{H}值.首先利用MITHRIL91程序产生的三条定义原点的非重叠峰作为初始的基线组.利用最大熵和似然函数MICE程序[99],求最大熵分布$q^{\mathrm{ME}}(x)$.然后根据参考文献[86]提出的判断标准(见7.5.3相角问题),从单位结构因数U_{H}最大的30条不重叠的衍射线中,选取6条作为新的基线.每条新基线分别赋予相角0或π,在相树产生$2^6 = 64$个交点,以这$9(=3+6)$条衍射线作为基线组,对相角赋值的64个交点,求解最大熵分布$q^{\mathrm{ME}}(x)$和似然函数值.保留其中似然函数值较大的8种交点,再选取2条新基线,并赋予可能的相角($2^2 = 4$种交点),以这$11(=9+2)$条衍射线作为基线组.对基线相角的$32(=8\times4)$个交点的赋值方案,求解最大熵分布$q^{\mathrm{ME}}(x)$和似然函数值.似然函数最大值为8.04(次大的为6.51),这个解在电子密度图清晰地显示出4个峰,根据这4个峰的电子密度和晶体化学知识,可将其指认为S、F、F和O,以这些原子位置作为里特沃尔德法X射线全谱衍射峰形拟合修正的初始结构模型.

$LiCF_3SO_3$晶体结构的进一步测定是通过反覆进行最小二乘方法修正和差值傅里叶合成,确定了其他原子F、O、C的位置,最后确定Li原子位置,全部原子的位置是明确的.在差值图上Li是倒数第二强峰,最后,根据X射线粉末衍射数据和中子衍射数据用里特沃尔德法修正了$LiCF_3SO_3$的晶体结构,原子参数见表7.19.图7.30是$LiCF_3SO_3$的晶体结构示意图.表7.20列出的是部分原子间键长

和键角,与 $R(H_2O)_9(CF_3SO_3)_3$(R = La,Nd,Gd,Ho,Lu,Y)水合物的键长和键角相近[105,106]. 这表明最大熵法所测定的晶体结构是合理的.

表 7.19　$LiCF_3SO_3$ 结构原子参数

原子	x	y	z	Uiso/Å^2
S	0.8287(4)	0.3950(6)	0.0944(4)	0.010(1)
C	0.6620(6)	0.2434(13)	0.1081(6)	0.030(2)
Li	1.0869(14)	0.119(4)	0.0796(17)	0.034(4)
F1	0.5766(5)	0.4366(12)	0.1426(6)	0.048(2)
F2	0.6264(6)	0.1413(11)	−0.0121(7)	0.060(2)
F3	0.6627(6)	0.0571(12)	0.1942(7)	0.063(2)
O1	0.8583(6)	0.5016(10)	0.2283(6)	0.046(2)
O2	0.9121(5)	0.1680(11)	0.0584(6)	0.021(2)
O3	0.8109(6)	0.5996(13)	−0.0091(7)	0.025(2)

注:X 射线衍射数据:$2\theta = 7.5° \sim 80°$($d = 11.8 \sim 1.2$Å),3624 实验点,309 衍射线,$R_{WP} = 7.6\%$.
中子衍射数据:d 值 $= 0.65 \sim 3.0$Å,2842 实验点,2014 衍射线,$R_{WP} = 7.1\%$.

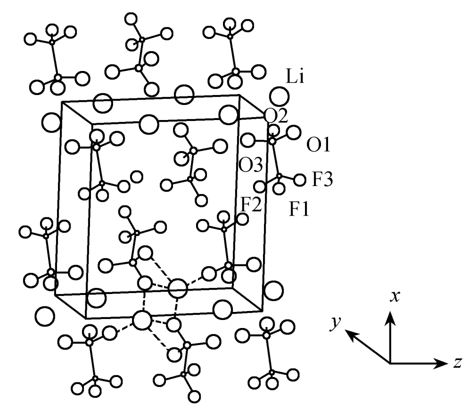


图 7.30　$LiCF_3SO_3$ 晶体结构,空间群为 $P2_1/c$,$Z = 4$

$a = 10.2432(2)$Å,$b = 5.0591(1)$Å,$c = 9.5592(3)$Å,$\beta = 90.319(2)°$

7.5.5　最大熵法测定晶体结构的优点和存在的困难

最大熵法测定晶体结构的综述性文章[89]简要地评述了该方法的优缺点,粉末衍射晶体结构分析的最大熵法主要的优点在于,它原则上无需对粉末衍射图谱分峰,重叠峰的信息可直接被应用于最大熵分布和似然函数值的计算. 由于粉末衍射图谱重叠峰的存在,减少了衍射信息,限制了根据粉末衍射数据,单晶结构分析方法在测定晶体结构方面的应用. 根据 Sheldriek 预测[107],在 1.1 ~ 1.2Å 范围之内, 如果可观察的衍射线[$F > 4\sigma(F)$]的数目少于理论上可测量数目的一半,则很难用通常的直接法解出晶体结构.

表 7.20　$LiCF_3SO_3$ 结构的部分原子间距/Å 和夹角/(°)

原子间距/Å	S—O1	1.420(8)	C—F1	1.354(8)
	S—O2	1.472(6)	C—F2	1.310(8)
	S—O3	1.443(6)	C—F3	1.251(8)
	S—C	1.877(6)	Li—O1	2.02(2)
			Li—O2	1.82(1)
			Li—O2′	1.96(2)
			Li—O3	1.89(2)
原子间夹角/(°)	O1—S—O2	113(1)	O1—Li—O2	115(1)
	O1—S—O3	112(1)	O1—Li—O2′	113(1)
	O1—S—C	106(1)	O1—Li—O3	113(1)
	O2—S—O3	118(1)	O2—Li—O2′	92(1)
	O2—S—C	103(1)	O2—Li—O3	114(1)
	O3—S—C	106(1)	O2′—Li—O3	108(1)
	F1—C—F2	109(1)	F2—C—F3	106(1)
	F1—C—F3	113(1)	F2—C—S	111(1)
	F1—C—S	108(1)	F3—C—S	112(1)

此外,由于最大熵法对衍射数据准确性的要求不是很高,对于重叠峰若先经过较准确的分峰,则分峰后的衍射线也可以作为基线. 最大熵法测定晶体结构的稳定性和可靠性与衍射数据的分辨率无关,且可先使用低分辨率的衍射数据,获得包括最可能解的最大熵分布和似然函数值,最大熵电子密度函数对于 X 射线衍射处处非负具有较高的分辨率.

最大熵法测定晶体结构的困难在于对基线组衍射线不同相角赋值,求解最大熵分布,需要大量的计算. 减少计算量目前主要的克服办法,仅取少量衍射线的相角,构筑粗略的部分结构,而后再交替反复应用里特沃尔德最小二乘方法修正和差值傅里叶变换修正,以确定其他原子的位置,正如上一节例二,最大熵法测定 $LiCF_3SO_3$ 化合物晶体结构处理过程. 再者,对于求解最大熵问题,目前尚无简单、高效、稳定的算法,以及判断似然函数值是否最大,尚缺乏客观的判据.

粉末衍射晶体结构分析的最大熵法发展的历史比较短,还不完善,然而由于它具有独特的优点,特别适合于粉末衍射法,由于衍射峰的重叠,数据少,分辨率低的情况,因此最大熵法在粉末衍射结构分析方面的应用,具有潜在的优势,是一种较有前景的方法.

§7.6　粉末衍射结构分析的从头计算法

粉末衍射结构分析从头计算法是根据粉末衍射图谱,分峰后确定每一条衍射线的面指数和衍射强度,利用单晶结构分析方法,例如直接法、帕特森重原子法等,测定物相未知的晶体结构. 应用这一方法进行结构分析,一般要求衍射线的数目

为待测参数的 3 ~5 倍,即在单胞中独立原子数的 10 ~15 倍. 这一方法是目前根据粉末衍射图谱测定新物相晶体结构的主要方法. 近年来这一方法获得了很大的成功,在文献上,例如 J. Appl Crystallogr. , Acta Crystallogr. B, Powder Diffraction, J. Solid State Chem. , J. Mater. Chem. , Chem. Materials, Inorg. Chem. 等杂志,发表了大量有关复杂的金属氧化物、有机金属化合物、金属间化合物等的晶体结构,其中绝大多数都是用这一方法测定的. 估计用这一方法测定的晶体结构约有几百个,预期每年将以 50 个以上的速度增加. 表 7. 21 所列的是部分研究结果. 其中比较复杂的 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 晶体结构,它是用同步辐射与中子衍射等方法收集衍射数据,应用从头计算法测定了晶体结构[108]. $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 属单斜晶系,空间群为 Cc,点阵常数 a = 22. 5655Å, b = 10. 9863Å, c = 9. 7189Å, β = 98. 569°, 单胞体积 V = 2382. 53Å^3,含四个化合式单位,每单胞含 60 个独立原子,修正原子参数 180 个. 但是,单独用 X 射线衍射测定单胞中含 50 个独立非氢原子已是十分不容易的工作.

7. 6. 1　从头算法测定晶体结构的主要步骤

从头算法测定晶体结构所采用的方法,一些综述性文章,例如参考文献[109 ~111],曾作过介绍,概括起来,其主要步骤如下:

(1) 使用高纯度、高完整性的试样,收集高分辨衍射数据,详见第三章的有关介绍.

(2) 粉末衍射数据的指标化,常用的有 TREOR 尝试法计算程序、DICVOL 二分法计算程序或 Visser 晶带法计算程序等,详见第五章.

(3) 根据衍射线的消光规律和物理性能、确定待测晶体所属的空间群,详见第一章的§1. 9 节和本章的§7. 2 节.

在困难确定空间群的情况下,可用电镜的选区电子衍射,在粉末试样中抽选单晶粒,拍摄电子衍射图谱,以判断指标化结果和空间群选择是否正确.

(4) 精确测定待测晶体的点阵常数,详见第六章. 点阵常数的精确性对于正确标定分离的重叠峰及其衍射强度是至关重要的.

(5) 重叠峰的正确分离是从头算法测定晶体结构的关键,粉末衍射图谱重叠峰的分离方法详见下一节 7. 6. 2 节和 7. 6. 3 节的介绍.

(6) 将各衍射线的积分强度,推算为相应的结构振幅 $|F|$ 值,输入直接法或帕特森重原子法等单晶结构分析程序,求解相角.

(7) 傅里叶合成和差值傅里叶合成求解结构和可能丢失的原子.

(8) 里特沃尔德本谱拟合修正晶体结构,详见第九章.

(9) 晶体结构测定正确性的判据,除了剩余方差 R 因子要小外,对于超结构晶体还需注意超结构衍射线是否得到合理的解释; 以及原子散射因数小的轻元素的位置是否正确.

表 7.21 应用粉末衍射数据单晶结构分析从头算法测定的部分化合物的晶体结构

序号	化合物	空间群	化合式单位数	单胞中独立原子数	被修正原子位置参数	收集数据方法*	参考文献**
1	$La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$	*Cc*	4	60	180	S + N	Morris R E et al.. JSSC, 1994(111): 52
2	$(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2\cdot H_2O$	$P2_12_12_1$	4	50	150	X	Poojary D M et al.. IC,1996(35): 1468
3	$(C_6H_5)_2PO(CH_2)_7PO(C_6H_5)_2$	$P2_1/n$	4	35	105	S + N	Bensen M et al.. ACIEE, 1999(38): 831
4	$C_{10}N_6SH_{16}$	$P2_1/n$	4	33	99	S	Cernik R J et al.. JACr, 1991(24): 222
5	$Zr_2(NaPO_4)_4\cdot 6H_2O$	$P1$	1	32	93	X	Poojary S M et al.. IC, 1994(33): 3685
6	$Ga_2(HPO_4)_3\cdot 4H_2O$	$P2_1$	2	29	87	S + N	Morris R E et al.. Nat, 1992(359): 519
7	$\beta-Ba_3AlF_9$	*Pnc*2	8	29	74	X	Le Bail A et al.. JSSC, 1993(103): 287
8	$(AlPO_4)_3(CH_3)_4NOH$	$P2_12_12$	4	26	70	X	Rudolf P R et al.. JPC, 1986(90): 6122
9	$Zr(OH)_2(NO_3)_2\cdot H_2O$	$P\bar{1}$	4	24	72	X	Benard – Rocherulle P et al.. JSSC, 1997(128): 295
10	$(NH_4)_2(VO)_3(P_2O_7)_2$	*Pnam*	4	24	59	X	Trommer J et al.. JSSC, 1998(136): 181
11	$K_2Zn_3(P_2O_7)_2$	$P2_12_12_1$	4	23	69	X	Ji L N et al.. PD, 2008(23): 317
12	$Nb_3(NbO)_2(PO_4)_7$	$C2/c$	2	21	63	S	Zah-Letho J J et al.. EJSSIC, 1992(29): 1309
13	$[NH_3(CH_2)_4NH_3][MgPO_4\cdot H_2O]_2\cdot H_2O$	$P2_1/n$	2	20	60	X	Kongshang K O et al.. JMC, 2000(10): 1915
14	$Na_2ZnB_6O_{11}$	Cc	4	20	60	X	Chen Y Q et al.. PD, 2010(25): 9
15	$Li_6Gd(BO_3)_3$	$P2_1/c$	4	19	57	X	Zhang Y et al.. JACp, 2003(348): 314
16	$\beta-VO(HPO_4)\cdot 2H_2O$	$P\bar{1}$	4	18	54	X	Le Bail A et al.. JSSC, 1989(79): 169
17	$C_9H_5O_4NSCu\cdot 2H_2O$	$P\bar{1}$	2	18	54	X	Petit S et al.. NJC, 1993(17): 187
18	$C_7N_3S_2O_4H_6Cl$	$P1$	1	17	51	S	Shankland K et al.. JMC, 1997(7): 569
19	$Si_{64}O_{128}\cdot 4C_{10}H_{17}N$	$I4_1/amd$	1	17	33	S	McCusker L. JACr, 1988(21): 305
20	$Zr(OH)_2(NO_3)_2\cdot 4.7H_2O$	$P\bar{1}$	2	16	48	X	Benard P et al.. JSSC, 1991(94): 27
21	$C_{10}H_{12}Cl_2O_2Rh_2$	$P2_1/c$	4	16	48	X	Corradi E et al.. JCSDT, (1997), 4651
22	$C_9H_{15}N_3O_2$	$I2/a$	8	16	48	X	Ochando L E et al.. JMS, 2001(562): 11
23	$ZrK(OH)_2(NO_3)_3$	$P2_1/a$	4	16	48	X	Benard P et al.. JSSC, 2000(149): 167
24	$[NH_3(CH_2)_2NH_3]\cdot 2MgPO_4\cdot H_2O$	$P2_1/n$	2	16	48	X	Kongshaug K O et al.. JMC, 2000(10): 1915
25	$C_6H_6HgN_4$	$P\bar{1}$	2	16	45	X	Masciocchi N et al.. IC, 1999(38): 3657
26	$(NH_4)_4(MoO_2)_4O_3(C_4H_3O_5)_2\cdot H_2O$	*C*2	2	16	43	X	Berg J E et al.. ZK, 1977(145): 310
27	$KCuM_3O_9(M=Ta,Nb)$	*Pnc*2	4	16	38	X	Groult D G et al.. JSSC, 1984(53): 184

续表

序号	化　合　物	空间群	化合式单位数	单胞中独立原子数	被修正原子位置参数	收集数据方法*	参考文献**
28	$Li_{29}Zr_9Nb_3O_{40}$	*Immm*	1	16	20	X	Lightfloot P et al.. JMC, 1994(4): 167
29	$NaSrB_5O_9$	$P2_1/c$	4	16	48	X	Wu L et al.. JSSC, 2007(180): 1470
30	$KBaB_5O_9$	$P2_1/c$	4	16	48	X	Sun Y P et al.. PD, 2007(22): 292
31	$NH_4VP_2O_7$	$P2_1/c$	4	15	45	X	Trommer J et al.. JSSC, 1998(136): 181
32	$Al_2Y_4O_9$	$P2_1/c$	4	15	45	S + N	Lehmann M S et al.. JACr 1987(20): 123
33	Cr_8O_{21}	$P\bar{1}$	1	15	42	X + S + N	Norby P et al.. JSSC, 1991(94): 281
34	NiV_2O_6	$P\bar{1}$	2	14	42	X	Le Bail A et al.. EJSSIC, 1990(27): 671
35	$LaMo_5O_8$	$P2_1/a$	4	14	42	S + N	Hibble S J. et al.. JACS, 1988(110): 3295
36	$\alpha-VO(HPO_4)\cdot 2H_2O$	$P2_1/c$	4	14	42	X + N	Le Bail A et al.. EJSSIC, 1989(26): 419
37	Cu_2WO_4	$P\bar{1}$	4	14	42	X + N	Marinder B – O et al.. ACSc, 1987(A41): 152
38	$\alpha-ZrPO_4O_2P(OH)C_3H_7\cdot H_2O$	$Pna2_1$	4	14	42	X	Alberti G et al.. JMS, 1998(470): 81
39	$\beta-ZrPO_4O_2P(OH)C_3H_7\cdot H_2O$	$P2_1/c$	4	14	42	X	Alberti G et al.. JMS, 1998(470): 81
40	$\beta-BaAlF_5$	$P2_1/n$	8	14	42	N + X	Le BailA et al.. JSSC, 1990(89): 282
41	$\gamma-BaAlF_5$	$P2_1$	4	14	41	N + X	Le Bail A et al.. JSSC, 1990(89): 282
42	$\gamma-CsAlF_4$	*Pnma*	12	14	30	X	Bentrup U et al.. EJSSIC, 1992(29): 371
43	$Al_2PO_4(OH_2F_3)N_2C_3H_{12}$	$P2_1/m$	2	14	29	X	Simon N et al.. JSSC, 1999(147): 92
44	$\beta-SrGaBO_4$	$P2_12_12$	8	14	42	X	Yang Z et al.. JSSC, 2002(165): 119
45	$KSr_4B_3O_9$, $NaCa_4B_3O_9$, $KCa_4B_3O_9$	Ama2	4	13	26	X	Wu L et al.. IC, 2006(45): 3042
46	$ZrKH(PO_4)_2$	$P2_1/c$	4	13	35	X	Clearfield A et al.. IC, 1984(23): 4679
47	$Nd_3(Fe,Ti)_{29}$	$A2/m$	2	13	23	X	Psycharis V et al.. JACp 1996(234): 62
48	$C_{18}H_{12}O_2N_2Cu$	$P2_1/n$	2	12	36	X	Petit S et al.. CM, 1994(6): 116
49	$(NH_4)_2Mo_3O_{10}\cdot H_2O$	$P2_1/m$	2	12	28	X	Lasocha W et al.. JSSC, 1996(116): 422
50	$Na_3Y(BO_3)_2$	$P2_1/c$	4	12	36	X	Zhang Y et al.. JACp, 2002(333): 72
51	$NaCaBO_3$	Pmmm	8	12	25	X	Wu L et al.. ACr, 2005(C61): i32
52	$Zr(O_3PC_6H_5)_2$	$C2/c$	4	11	30	S	Poojary M D et al.. ACr, 1993(B49): 996
53	$NH_4MgPO_4\cdot H_2O$	$Pmn2_1$	2	11	25	X	Kongshaug K O et al.. JMC, 2000(10): 1915
54	$Li_8Bi_2PdO_{10}$	$C2/m$	2	11	20	X	Laligant Y et al.. EJSSIC, 1993(30): 689
55	$NaCD_3$	$I222$	8	10	30	N + S	Weiss E et al.. ACIEE, 1990(29): 650
56	$LiAlB_2O_5$	$C2/c$	8	10	26	X	He M et al.. JSSC, 2001(156): 181
57	$(NH_4)_2VOP_2O_7$	$P4bm$	2	10	24	X	Trommer J et al.. JSSC, 1998(136): 181
58	$ZrRb(OH)_2(NO_3)_3$	*Pbcn*	4	10	22	X	Benard P et al.. JSSC, 2000(149): 167

续表

序号	化　合　物	空间群	化合式单位数	单胞中独立原子数	被修正原子位置参数	收集数据方法*	参考文献**
59	β − $CsAlF_4$	$I\bar{4}c2$	20	10	20	X	Bentrup U et al.. EJSSIC, 1992(29): 371
60	$Zr_2(PO_4)_2[OP(OH)C_4H_8(OH)PO]\cdot 2H_2O$	*Pmmn*	1	10	19	X	Alberti G et al.. JMS, 1998(470): 81
61	$A(VO_2)(HPO_4)$, A = NH_4, K, Rb	*Pbca*	8	9	27	X	Amoros P et al.. EJSSIC, 1988(25): 599
62	$Nd(OH)_2NO_3\cdot H_2O$	*C2/m*	4	9	19	X	Louer D et al.. JSSC, 1987(68): 292
63	$K_2Mo_3O_{10}\cdot 3H_2O$	*Cmcm*	4	9	16	X	Lasocha W et al.. JSSC, 1995(115): 225
64	$Cd_3(OH)_5(NO_3)$	*Pmmn*	2	9	14	X	Plevert J et al.. JACr, 1989(22): 470
65	$NaPbFe_2F_9$	*C2/c*	4	9	14	X	Le Bail A. JSSC, 1989(83): 267
66	Ba_3BPO_7	$P6_3mc$	2	8	10	X	Ma H M et al.. JSSC, 2004(177): 3454
67	$Al(OH)PO_3CH_3\cdot H_2O$	$P2_1/a$	4	8	24	X	Sawers L J. JCSDT, (1996), 3159
68	$CuNH_4PO_4\cdot H_2O$	$P2_1/c$	4	8	24	X	Ivasbkevich L S et al.. ZK, 2000(215): 231
69	$K_2(H_5O_2)Al_2F_9$	*Pbam*	2	8	15	X	Le Bail A et al.. JSSC, 1992(98): 151
70	$CuX_2C_{10}N_2H_8$, X = Cl, Br.	*C2/m*	2	8	14	X	Masciocchi N et al.. JCSDT, (1996), 2739
71	α − $CrPO_4$	*Imma*	12	8	13	S	Attfield J P et al.. Nat, 1986(322): 620
72	PbC_2O_4	*P*1	1	7	21	S	Christersen A N et al.. ACSc, 1989(A43): 19
73	α − $BaAlF_5$	$P2_12_12_1$	4	7	21	N + X	Le Bail A et al.. JSSC, 1990(89): 282
74	$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$	*Pnma*	4	7	16	X	吴宏翔等. 化学学报,1998(56): 1184
75	$KCaPO_4\cdot H_2O$	*C2/m*	4	7	13	X	Louer M et al.. ACr, 1988(B44): 463
76	$NaAlTi_3O_8$	*C2/m*	2	7	12	X	Will G et al.. JACr, 1983(16), 611; 1988(21): 182
77	$Li_4CaB_2O_6$	Pnnm	2	7	12	X	Wu L, et al.. JSSC, 2004(177): 1847
78	$CaGaBO_4$	Ccc2	8	7	21	X	Yang Z, et al.. JACp, 2001(327): 215
79	$KTaB_2O_6$	$Pmn2_1$	2	7	17	X	Cai G M, et al.. MRB, 2009(44): 189
80	I_2O_4	$P2_1/c$	4	6	18	S + N	Lehmann M S et al.. JACr, 1987(20): 123
81	$MnPO_4\cdot H_2O$	*C2/c*	4	6	18	S	Lightfoot P et al.. IC, 1987(26): 3544
82	$FeAsO_4$	$P2_1/n$	4	6	18	N	Cheetham A K et al.. Nat, 1986(320): 46
83	$C_2H_4N_2O_2$	$Pn2_1a$	4	6	18	X	Lightfoot P et al.. JCSCC, (1992), 1012
84	$(COOD)_2CD_2$	*Pbcn*	4	6	16	N	Delaplane R G et al.. CPL, 1993(201): 75
85	$Pd(NO_3)_2(H_2O)_2$	*Pbca*	4	6	15	X	Laligant Y et al.. MRB, 1991(26): 269
86	$NiX_2C_{10}N_2H_8$ (X = Cl, Br)	*Cmmm*	2	6	7	X	Masciocchi N et al.. JCSDT, (1996), 2739

续表

序号	化 合 物	空间群	化合式单位数	单胞中独立原子数	被修正原子位置参数	收集数据方法*	参考文献**
87	Li_2MnO_3	$C2/m$	4	6	7	X	Massarotti V et al.. JACr, 1997(30): 123
88	$NaSrBO_3$	$P2_1/c$	4	6	18	X	Wu L et al.. JSSC, 2006 (179): 1219
89	$NaBa_4B_3O_9$, $NaSr_4B_3O_9$, $LiSr_4B_3O_9$	$Ia\bar{3}m$	16	6	8	X	Wu L et al.. IC, 2005(44): 6409
90	$KCaFCO_3$	$P\bar{6}m2$	1	5	2	X	Chen X L et al.. ACr, 2004(E60):i50
91	$NaMgBO_3$	$C2/c$	4	5	6	X	Wu L et al.. IC, 2007(46): 5207
92	$LaFe_9Si_4$	$I4/mcm$	4	5	8	X	唐为华等. 自然科学进展,7(1997), 537

* X - X 射线衍射,S - 同步辐射,N - 中子衍射.

** ACr—Acta Crystallogr.

ACSc—Acta Chem. Scad.

ACIEE—Angew Chem. Intern. Ed, Engl.

CM—Chem. Materials

CPL—Chem. Phys. Lett.

EJSSIC—Eur. J. Solid State and Inorg. Chem.

IC—Inorg. Chem.

JACp—J. Alloys and Compounds.

JACr—J. Appl. Crystallogr.

JACS—J. Amer. Chem. Soc.

JCSCC—J. Chem. Soc., Chem Commun.

JCSDT—J. Chem. Soc., Dalton Trans.

JMC—J. Mater. Chem.

JMS—J. Molecular Structures

JPC—J. Phys. Chem.

JSSC—J. Solid State Chem.

MRB—Mater. Res. Bull.

Nat.—Nature

NJC—New J. Chem.

PD—Powder Diffraction

ZK—Z. Kristallogr.

(10) 计算晶体结构中原子间的键长和键角(参见第二章§2.8节),对于离子晶体利用键价理论模型计算各等效位置阳离子和阴离子的价态(参见第九章§9.10节),以及根据试样的物理和化学性能讨论所测定结构的正确性.

7.6.2　粉末衍射图谱非本征重叠峰的分离

应用单晶结构分析方法根据粉末衍射数据测定晶体结构,需要足够数量的衍射数据. 然而对于粉末衍射,除了将单晶体的三维衍射重叠为一维的衍射图谱,而丢失大量结构信息外,在X射线粉末衍射图谱中,由于面间距相近的衍射峰的重叠,特别是高角度衍射线密集,重叠程度增加,且由于原子散射因数和温度因数分别随衍射角增加而减小和增大,这就导致衍射强度随衍射角的增加而迅速衰减,也将导致衍射数据的丢失. 因而如何从重叠的衍射峰中,正确地分离出衍射数据,获得准确、且数量足够多的衍射峰强度,就成为根据粉末衍射数据,应用单晶结构分析方法测定晶体结构的关键问题. 本节的讨论仅限于非晶体结构本征重叠的重叠峰的分离. 对于晶面间距相同衍射线的本征重叠,各晶面衍射强度的分配将在下一节(7.6.3)叙述.

为了使重叠峰正确分离,改善实验设备条件,提高仪器分辨率,减小衍射线半高宽(FWHM)是至关重要的. 在实验室的条件下提高X射线源的强度,加大测角仪半径,使用入射线和反射线单色器,提高收集数据的信号/噪音比. 改善准直系统,减小X射线的发散度. 利用同步辐射源或经Mirror反射镜单色化的平行入射X射线,德拜-谢乐衍射几何设备. 使用步长小于半高宽的$\frac{1}{16}\sim\frac{1}{20}$的阶梯扫描,收集衍射数据. 由于中子的散射长度与衍射角无关,且与物质的原子序不存在规律性的关系,可避免X射线衍射由于高衍射角原子散射因数的衰减和原子序相邻的原子散射因数的差别小,而引起衍射数据丢失. 结合中子衍射的使用可增加所收集的衍射数目. 提高试样的纯度和完整性,减少缺陷和应变引起衍射线宽化(应变宽化β与衍射角θ的关系为$\beta = k\varepsilon\tan\theta$,$\varepsilon$为微应变,$k$为常数). 增加试样被辐射的晶粒数目,减小择尤取向,但晶粒又不能过细,以避免晶粒过细而导致衍射线宽化(根据谢乐方程,衍射线的半高宽度$\beta' = k'\lambda/\tau\cos\theta$,$k'$为接近1的常数,通常取0.89,$\tau$为晶粒尺寸). 一般情况下,试样的粒度以$1\mu m$为宜.

晶面间距d不完全相等的重叠峰的分离,主要的方法有峰形拟合法[101,112],直接法的统计关系分峰法[113],导数图解法[114]以及利用非等轴晶系膨胀系数各向异性的性质等.

1. 峰形拟合分离重叠峰法　重叠峰分离的峰形拟合法是目前最常用的一种方法,并已有峰形拟合分峰的实用计算机程序,例如EXTRA程序[115]、FULLPROF程序[116],FULFIT程序[117]等.

当晶体结构未知时,重叠峰的分离是在衍射位置约束(由指标化后的点阵常

数确定衍射位置)或无位置约束的情况下,根据晶体的空间群,在全谱范围内逐点 θ_i 拟合衍射强度,使各个可能出现重叠的衍射峰的计算强度与实验观察结果相符合,以达到重叠峰分离的目的.

粉末衍射图谱任一位置 θ_i 的计算衍射强度 $Y_c(\theta_i)$ 为:

$$Y_c(\theta_i) = \sum_{H} I'_H(\theta_i) + Y_b(\theta_i) \tag{7.27}$$

式中 $\sum_{H} I'_H(\theta_i)$ 为在 θ_i 位置全部 H(H = $h\ k\ l$)衍射强度的总和. $Y_b(\theta_i)$ 为背底衍射强度,随衍射角 θ 的变化用多项式表示

$$Y_b(\theta_i) = \sum_{m=0}^{n} B_m[(\theta_i/\mathrm{LYA}) - 1]^m \tag{7.28a}$$

或

$$Y_b(\theta_i) = \sum_{m=0}^{n} B_m(2\theta)^m \tag{7.28b}$$

LYA 为任意设定的某一角度,n 的数值取决于拟合的角度范围,通常取 5,背底模型的讨论见参考文献[118]

$$I'_H = I_H \phi(\theta_i - \theta_0)_H \tag{7.29}$$

式中,$\phi(\theta_i)_H$ 为归一化的峰形函数,θ_0 为衍射峰值位置,I_H 为 H 衍射线的积分强度. 从式(7.27)和式(7.29)得到 θ_i 位置的计算强度

$$Y_c(\theta_i) = \sum_{H} I_H \phi(\theta_i - \theta_0)_H + Y_b(\theta_i) \tag{7.30}$$

式(7.30)中的重叠峰所包括的各衍射线的积分强度 I_H, 在最小二乘方法拟合时是独立变化的,然而当重叠峰非常靠近时,最小二乘方法的正则方程将会出现病态;当衍射线完全重叠时,例如立方晶系的(221)与(300),(410)与(322),(411)与(330)等,正则方程是奇异的. 对于完全重叠的情况,则把其看成一个衍射峰进行处理[119]. 部分病态正则方程的存在有可能导致全谱拟合的失败,因此或是在最小二乘方法拟合时,将衍射强度固定,避免参数发散;或是在小角度范围内将其抛弃.

(1)分离重叠峰的峰形函数

目前常用于重叠峰分离的峰形函数主要有两大类:一类是里特沃尔德提出的用于峰形拟合修正晶体结构的峰形函数,另一类是 Le Bail 等提出的衍射峰形的傅里叶合成法.

(i)里特沃尔德法峰形函数. 为了使峰形函数适用衍射全谱,除了表达峰形和半高宽(FWHM)的函数外,还考虑了峰形的不对称性对衍射峰形的影响.

修正晶体结构的里特沃尔德全谱拟合峰形函数见第九章的§9.3 节介绍.

虽然重叠衍射峰分离所用的里特沃尔德法峰形函数与修正晶体结构所用峰形函数相同,但分峰法所用的积分强度 I_H 是独立的拟合参数,与原子参数无关;而里特沃尔德法修正结构必须知道初略结构,才能修正晶体的原子参数.

(ii)衍射峰形的傅里叶合成. Le Bail 等[102]用傅里叶合成替代里特沃尔德法

峰形函数来描述衍射峰形，衍射线的峰形可用式(7.31)表示，它在重叠峰的分离工作中也得到了广泛的应用

$$f(x)=\frac{1}{a}\sum_{n=-l}^{l}\left\{\exp(-H_l|n|^{T_l})\cos\frac{2\pi nx}{a}+B_n\sin\frac{2\pi nx}{a}\right\} \tag{7.31}$$

式中 $x=(\theta_i-\theta_0)/\Delta\theta$，$\Delta\theta$ 为步长，x 为 θ_i 距离 θ_0 的步长数，θ_0 为布拉格衍射角.

峰形函数　$T_l=U_1\tan^2\theta+V_1\tan\theta+W_1$. 假如 T_l 不随 θ 变化，$T_l=1$ 为类柯西函数，$T_l=2$ 为高斯函数.

峰宽函数　$H_l=U_2\tan^2\theta+V_2\tan\theta+W_2$.

峰形不对称函数

$$B_n=\left[\frac{1}{(1+\tan\theta)^2}\right](Cn^2+Dn)\exp(-n/2)$$

$U_1,V_1,W_1,U_2,V_2,W_2,C,D$ 为拟合参数，a,l 为常数，对于中等复杂结构的晶体，a 取 60，l 取 70.

(2)迭代分离重叠峰

(i) Pawley 迭代法.

Pawley[101]提出应用里特沃尔德峰形函数迭代的方法，分离衍射图谱的重叠峰，这一迭代法适用于重叠峰间距大于半高宽的情况. 这一分峰方法当用最小二乘方法拟合图谱时，使经分离的衍射峰在衍射全谱的范围内，逐点(即按一定的记录步长在所有的 θ 位置)的拟合计算强度 Y_i(calc)与实验观察的强度 Y_i(obs)的剩余方差因子 R 为最小.

$$\begin{aligned}R&=\sum_i\{Y_i(\text{obs})-Y_i(\text{calc})\}^2\\&=\sum_i\Big\{Y_i(\text{obs})-\sum_{\text{H}}I_{\text{H}}\phi((\theta_i-\theta_0)_{\text{H}}-Y_{\text{b}}(\theta_i)\Big\}^2\end{aligned} \tag{7.32}$$

Pawley 迭代法分离重叠峰与里特沃尔德法修正结构参数不同，式(7.32)中的积分强度 I_{H} 被认为是独立的可调节参数，原子参数无需修正，因此不需要初始的结构模型，但在迭代过程中需要比较准确的 I_{H} 和点阵常数的初始值. 用迭代法 EDINP 程序[101]拟合 R 为最小值时的各(hkl)衍射线的积分强度 I_{H}，同时在迭代修正过程中，包括峰形函数中的参数、点阵常数、背底系数等参数也同时得到修正. 但是由于 I_{H} 实际上是由原子参数决定的，不同晶面指数(hkl)的衍射强度 I_{H} 值，并不是相互独立的，它们之间必然有一定的关系，因此对于相邻衍射峰的间距小于半高宽(FWHM)，在迭代中可能出现病态方程，所得结果误差很大.

在 Pawley 迭代法分离重叠峰的基础上，Jensen 等人提出二步迭代法分离重叠峰[120]并编制了计算机程序 LSQPROF. 二步迭代法适用于重叠峰间距为半高宽的 0.5～1.0 倍重叠衍射线的分离.

LSQPROF 程序将所需要拟合的参数分两步进行，第一步将式(7.32)中的峰形

函数,包括峰形参数、半高宽参数、点阵常数、仪器零点等设定为常数,仅对积分强度 I_{H} 和背底系数 B_m 进行拟合,式(7.32)的 R 对 I_{H} 和 B_m 的偏微分等于0时,剩余方差因子 R 为最小,这样就可以获得一系列求解 I_{H} 和 B_m 的正则方程组.

$$\frac{\partial R}{\partial I_{\mathrm{H}}} = \sum_i \left\{ Y_i(\mathrm{obs}) - \sum_{\mathrm{H}} I_{\mathrm{H}} \phi(\theta_i - \theta_0)_{\mathrm{H}} - Y_b(\theta_i) \right\} \phi(\theta_i - \theta_0) = 0 \quad (7.33\mathrm{a})$$

$$\frac{\partial R}{\partial \mathrm{B}_j} = \sum_i \left\{ Y_i(\mathrm{obs}) - \sum_{\mathrm{H}} I_{\mathrm{H}} \phi(\theta_i - \theta_0)_H - Y_b(\theta_i) \right\} (2\theta)^j = 0 \quad (7.33\mathrm{b})$$

利用迭代法可以容易地求出 I_{H} 和 B_{m},进行第二步拟合修正,将迭代出的 I_{H} 和 B_m,设定为常数,再代入式(7.32)拟合修正峰形参数、半高宽参数、点阵常数和仪器零点. 假设 x_i 为第二步待修正的参数,同理剩余方差因子 R 对第二步所有待测参数的偏微分为0时,计算值偏离实验值最小. 可获得一系列正则方程组.

$$\frac{\partial R}{\partial x_i} = 0 \quad (7.34)$$

从式(7.34)可迭代出第二步所有待测的参数 x_i,再将 x_i 作为常数,代入式(7.33a)和式(7.33b)求解 I_{H} 和 B_m. 重复这二步迭代,最终可以获得准确度较高的各重叠衍射线的积分强度 I_{H} 值. Jansen 等[120]用不同已知结构的化合物,其空间群分别为 $Pnma$,$P\bar{1}$,$Cmm2$ 进行验证拟合,结果表明,衍射线的间距为半高宽的0.5~1.0倍时,拟合出的 I_{H} 具有较高准确度. 应用分离出的 I_{H} 作为根据粉末法收集衍射数据,单晶结构分析方法,能够获得满意的结果.

(ii) Le Bail 迭代法.

Le Bail 提出用点阵常数作为约束条件,用统一的峰形函数和半高宽函数(式7.31)拟合全衍射图谱. 对于重叠的衍射峰,按照各衍射线在重叠处,对观察强度贡献的比值,来提取各衍射线 H(H = hkl)积分强度的初始值 $I_{0,\mathrm{H}}$,通过式(7.35a)和式(7.35b)的多次反复迭代,使各衍射线强度的计算值与观察值相符合,从而达到重叠峰分离的目的. Le Bail 法提取的积分强度倾向于均分. 它可用基于 Le Bail 迭代法的 FULLPROF 程序[116],EXTRA 程序包[115]等进行重叠峰的分离.

$$Y_{\mathrm{H}}(\theta_i) = I_{0,\mathrm{H}} \phi(\theta_i) + Y_{\mathrm{b}}(\theta_i) \quad (7.35\mathrm{a})$$

$$I_{1,\mathrm{H}} = \sum_i [Y_0(\theta_i) - Y_{\mathrm{b}}(\theta_i)] Y_{\mathrm{H}}(\theta_i) / \sum_{\mathrm{H'}} Y_{\mathrm{H'}}(\theta_i) \quad (7.35\mathrm{b})$$

式(7.35a)中的 $Y_{\mathrm{H}}(\theta_i)$ 和 $Y_{\mathrm{b}}(\theta_i)$ 分别为 θ_i 位置衍射线 H 的强度和背底. 式(7.35b)中的 $I_{1,\mathrm{H}}$ 为衍射线新一轮的积分强度,$Y_0(\theta_i)$ 为 θ_i 处的观察强度,加和 $\sum_i$ 包括衍射线 H 对衍射图谱强度有贡献的角度范围. 加和 $\sum_{\mathrm{H'}}$ 包括所有与 H 重叠的衍射峰.

(3) 分离重叠峰示例

α-石英属三角晶系,面指数为(105/015)和(401/041)的衍射线与立方晶系 Si 的(333/511)衍射线的间距,对于 Cu$K\alpha$ 辐射,分别约为 0.30°(2θ)和

0.17°(2θ). 按 α－石英和 Si 以 2∶1 重量比混合的试样,用实验室常用的一般衍射仪收录的 2θ 从 94°至 96°的衍射图谱,见图 7.31 连接符号“＋”的实线. “＋”为阶梯扫描所得的数据.

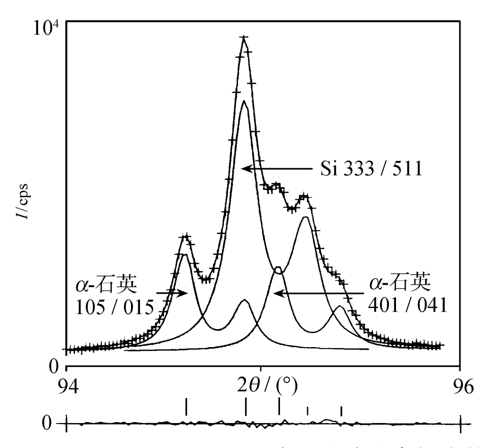


图 7.31　α－SiO_2 和 Si 三个重叠峰分离拟合的结果

“＋”为观察值,实线为计算值, 图下部为实验与计算结果的差值,
竖线分别代表 Cu$K\alpha_1$ 和 Cu$K\alpha_2$ 辐射的布拉格衍射位置

在 2θ＝94°～96°范围内假定积分强度、衍射峰位置、峰形参数等对于每一条衍射线是相互独立的,Cu$K\alpha_1$ 和 Cu$K\alpha_2$ 辐射强度的比例为 2∶1,用皮尔森Ⅶ峰形函数(见§4.1 和表 9.2),衍射峰高和峰位为初始值,假定两种峰形半高宽:方案 A 对 α－石英和 Si 用相同的半高宽;方案 B 为 α－石英和 Si 分别取不同的半高宽,进行迭代拟合修正,分离重叠峰,所得结果见表 7.22. 在迭合拟合时,背底所用的函数为 $Y_b(2\theta) = \sum_{m=0}^{1} B_m(2\theta)^m = B_0 + B_1(2\theta)$,峰形经不对称函数修正,皮尔森 Ⅶ 函数中的指数 m 在峰值高角度和低角度方面分别用不同的 m_h 和 m_l 拟合. 图 7.31 中的实线是 B 方案拟合的结果.

表 7.22　α－石英和 Si 重叠峰的分离

拟合方案	相同半高宽(方案 A)			分别不同半高宽(方案 B)		
hkl	105/015	333/511	401/041	105/015	333/511	401/041
2θ(°)	94.619(2)	94.923(1)	95.088(2)	94.613(1)	94.923(1)	95.091(1)
I_H	44(1)	113(2)	43(1)	40(1)	130(3)	35(1)
半高宽/(2θ°)	0.157(2)	0.157(2)	0.157(2)	0.136(3)	0.171(2)	0.136(3)
R_P(%)	1.8			1.3		
R_{WP}(%)	2.4			1.8		

从表 7.22 所得结果可见,对于 α－SiO_2 和 Si 分别用不同的半高宽方案 B 拟合,所得的图形剩差均方因子 R_P 和加权剩差均方因子 R_{WP} 的百分数(R_P, R_{WP} 的定

义见第九章 §9.5 节）优于方案 A 用相同的半高宽拟合的结果，两种方案积分强度也有明显差异，其原因主要是由于 Si 的衍射峰半高宽大于 $\alpha-SiO_2$. 经纯的 $\alpha-SiO_2$ 和 Si 的单独分别实验结果也表明，$\alpha-SiO_2$ 的（105/015）和（401/041）衍射线的半高宽为 0.132°（2θ），Si 的（333/511）衍射线的半高宽为 0.171°（2θ）. 两种试样的半高宽存在明显的差异，但同一试样相近衍射线的半高宽相似. 试样的半高宽对于多相试样，应给予重视和分别对待. 试样半高宽的影响在 R_P 和 R_{WP} 因子方面也得到反映. 从所举的例子可见，对于两衍射峰的间距大于半高宽的情况，用迭代拟合法可以获得满意的结果.

掺杂 4mol% Y_2O_3 的 ZrO_2 属四方晶系，它的（112）和（200）衍射线的间距小于半高宽，图 7.32（a）中符号"+"是用 Cu$K\alpha$ 辐射，实验室用的普通衍射仪步进扫描法测量的结果，用相同的峰形函数（皮尔森Ⅶ同一半高宽（FWHM）和指数参数 m）. 背底只取多项式的前二项 $B_0+B_1(2\theta)$，根据式（7.33a）和式（7.33b）二步迭代法分别独立修正的位置参数 2θ 和衍射强度 I_H，反复迭代所得的掺杂 ZrO_2（112）和（200）衍射峰形拟合结果见图 7.32（a）的实线所示. 可根据标准试样谱线，求仪器的宽度，扣除仪器宽度的影响后，掺杂四方 ZrO_2 的（112）和（200）衍射线分离结果见图 7.32（b）.（112）和（200）衍射线的相对积分强度分别为 812 和 402，衍射线峰值位置 2θ 分别为 50.182°和 50.475°，两衍射线的间距为 0.293°（2θ），拟合结果衍射线的半高宽为 0.436°（2θ）. 由此可见衍射线的间距小于衍射线半高宽的重叠峰，应用二步迭代法可有效地进行重叠峰的分离.

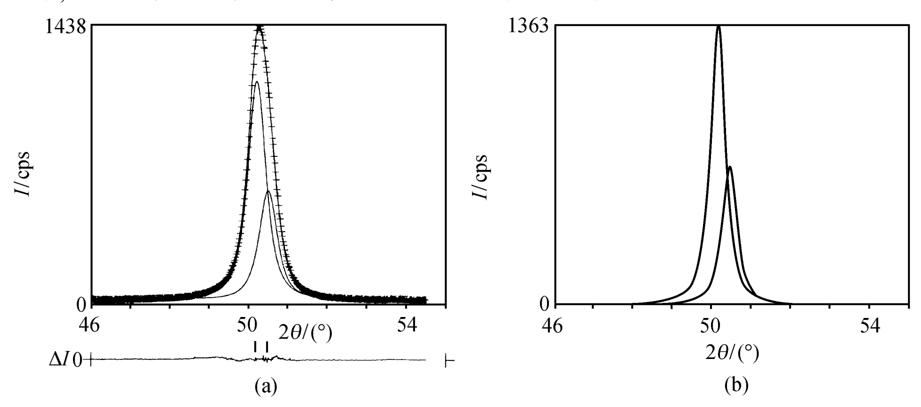


图 7.32 掺 4mol% Y_2O_3 的 ZrO_2 四方相的（112）和（200）重叠衍射线分离拟合的结果

（a）扣除背底后拟合的结果，"+"为观察值，实线为拟合结果
图的底部为计算与实验结果的差值，竖线为布拉格衍射角位置；
（b）扣除仪器宽度后拟合的结果

2. 直接法统计关系分峰法　对于衍射峰间距小于半高宽一半的重叠峰，用上述迭代分峰法不可能获得准确的结果. Jansen 等[113]发展了一种基于直接法的三

重积和四重积,以及在帕特森函数理论基础上的分峰方法. 在单晶结构分析中,三重积和四重积仅仅被成功地用来从强度数据中求解衍射相位. 但是建立在概率论和代数学的基础上的这些关系式,不仅仅是相关衍射间的相位的关系式,而且还是这些衍射强度间的关系式,正是这后者被巧妙地用来分离粉末衍射图谱的重叠峰. 帕特森函数也可用于同样的目的,Jansen 等的试验表明,这样做的结果,改善了衍射峰间距小于半高宽一半重叠峰的分离精度,提高了重叠各个衍射峰强度的准确度,使得粉末衍射法测定晶体结构的能力得到提高.

3. 导数图解分峰法　在光谱学中应用谱线的导数技术,可以较好地从平滑的图谱数据中,确定出重叠峰的数目和它们的位置. 参考文献[114,121～123]等将谱线的导数技术用于 X 射线重叠峰的分离. 当几个衍射峰重叠时,由于确定原始衍射峰位置的零点不容易确定,奇阶导数在测定衍射峰位置方面用处不大. 而二阶导数的最小值和四阶导数的最大值是很明锐的,可以用目测或计算机判断其位置. 图 7.33(a)是图 7.33(b)四个 2θ 相隔 0.1°(峰值的 2θ 分别为 51.4°,51.5°,51.6°和 51.7°)的柯西(Cauchy)型衍射峰形重叠的结果,图 7.33(c)是根据图 7.33(a)重叠峰数据的二阶微导的曲线,从图 7.33(c)可以很明确地确定四个重叠

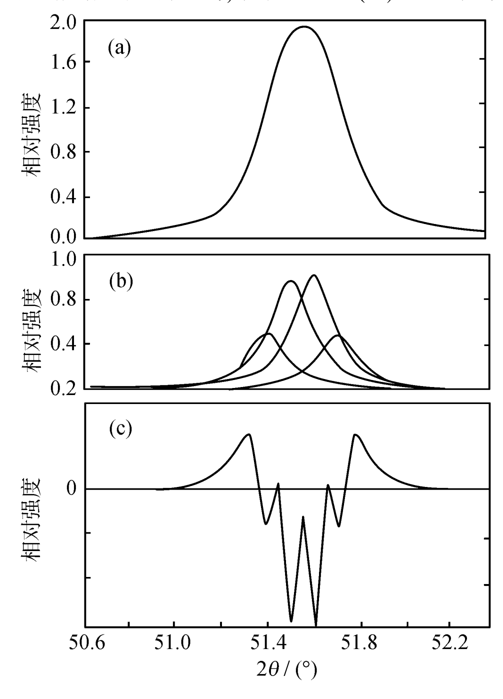


图 7.33　导数图解法重叠峰分离示意图

(a)为图(b)相邻四个衍射峰重叠的结果;(b)为四个 2θ 相隔 0.1°的柯西函数型衍射峰;(c)为图(a)重叠峰的二阶导数

峰的位置,其最小值位置与重叠峰的各个原始衍射的峰值位置相符合. 从图 7.33 的实例中可以看出根据衍射图谱的偶阶导数可明确地确定衍射重叠峰的数目和位置.

Naidu 等[114] 以皮尔森Ⅶ峰形函数为例,说明谱线的导数法在分离重叠峰方面的应用.

(1) 皮尔森Ⅶ函数的导数

在 $2\theta_i$ 位置的衍射强度 Y_i,应用皮尔森Ⅶ函数:

$$Y_i = Y_0(a,m)\left[1+\frac{\Delta^2}{ma^2}\right]^{-m} \tag{7.36}$$

Y_0 为皮尔森Ⅶ函数归一化强度

$$Y_0 = (\pi m)^{-1/2}a^{-1}\frac{\Gamma(m)}{\Gamma\left(m-\frac{1}{2}\right)} \tag{7.37}$$

皮尔森Ⅶ函数峰形半高宽 H

$$H = 2a[m(2^{1/m}-1)]^{1/2} \tag{7.38}$$

式中 $\Delta = 2\theta_i - 2\theta_0$,$m$ 与 a 为峰形参数,它们是拟合的变量.

当 $m=1,2$ 和无穷大时,皮尔森Ⅶ函数分别转变柯西函数,变形的洛伦兹(modified Lorentzian)函数和高斯(Gaussian)函数,实际上 $m=20$ 时,峰形已为高斯型.

令 $Z=\Delta^2/ma^2$,$Z_0=2/ma^2$,则$\frac{\partial Z}{\partial(2\theta)}=2\Delta/ma^2=\sqrt{2ZZ_0}$,皮尔森Ⅶ函数的一、二、三、四阶导数分别为

$$Y' = -Y_0m(2ZZ_0)^{\frac{1}{2}}(1+Z)^{-m-1} \tag{7.39}$$

$$Y'' = -Y_0mZ_0[1-(2m+1)Z](1+Z)^{-m-2} \tag{7.40}$$

$$Y''' = Y_0m(m+1)Z_0^{3/2}[3-(2m+1)Z](2Z)^{1/2}(1+Z)^{-m-3} \tag{7.41}$$

$$Y^{\mathrm{IV}} = Y_0m(m+1)Z_0^2[4(m+2)(mZ-3)Z+3(1+Z)^2](1+Z)^{-m-4} \tag{7.42}$$

图 7.34(a)和(b)分别是皮尔森Ⅶ函数的 $m=1$ 和 $m=20$(即分别为柯西和高斯函数)的峰形(实线)二阶导数(虚线)和四阶导数(点线),其中二阶导数在峰顶 $2\theta_0$ 位置,有一很强的最小值,四阶导数在峰顶 $2\theta_0$ 位置出现一最大值.

从图 7.34 可见,对于二阶导数,除了在峰顶 $2\theta_0$ 位置有一高度为 $Y''(2\theta_0)$ 很强的最小值外,其两旁 $2\theta_s$ 对称位置有两个相对高度较小的最大值 $Y''(2\theta_s)$,从皮尔森Ⅶ峰形函数可得:

$$Y''(2\theta_0) = -2Y_0/a^2 \tag{7.43}$$

$$Y''(2\theta_s) = \frac{4Y_0}{a^2}\left(1+\frac{3}{2m+1}\right)^{-m-2} \tag{7.44}$$

$$\pm(2\theta_s - 2\theta_0) = a\left(\frac{3m}{2m+1}\right)^{1/2} \tag{7.45}$$

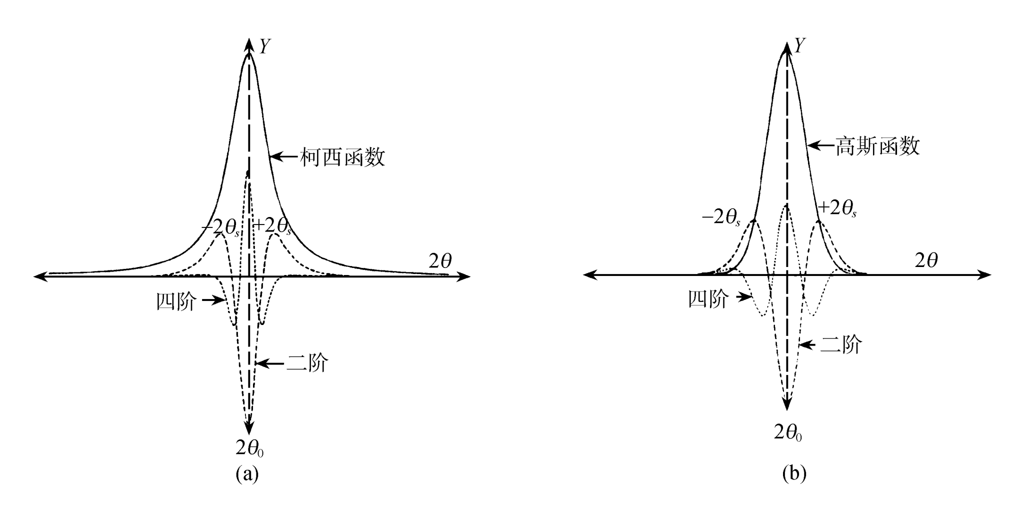


图 7.34　(a)柯西函数和(b)高斯函数的峰形二阶导数以及四阶导数的计算机模拟

小峰的最大值 $Y''(2\theta_s)$(式 7.44)与大峰的最小值 $Y''(2\theta_0)$(式 7.43)之比为:

$$\left|\frac{Y''(2\theta_s)}{Y''(2\theta_0)}\right| = 2\left[1 + \left(\frac{3}{2m+1}\right)^{-m-2}\right] \tag{7.46}$$

$\left|\frac{Y''(2\theta_s)}{Y''(2\theta_0)}\right|$ 比值与 m 值的关系见图 7.35. 从衍射线二阶导数的 $Y''(2\theta_s)$ 和 $Y''(2\theta_0)$ 高度的比值(它们的峰值方向相反,其比值为正值). 根据图 7.35 可求得参数 m 值. 再从最小值 $2\theta_0$ 和卫星旁峰最大值 $2\theta_s$ 之间的距离,根据式(7.45)可求得另一参数 a 值,从而可求出分离后相应衍射峰的强度.

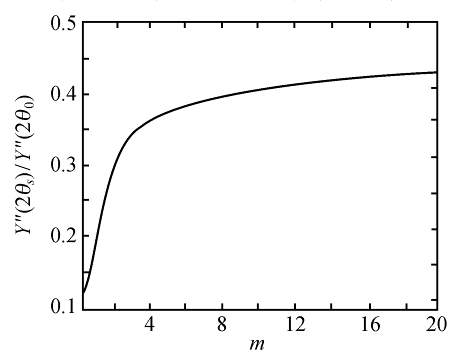


图 7.35　$Y''(2\theta_s)/Y''(2\theta_0)$ 比值随 m 值的变化

X 射线粉末衍射数据的收集,通常用连续扫描或阶梯扫描两种方法记录衍射强度. 当函数用图形或数值给出时,就不可能用定义求出它的导数,只能用近似的方法求其数值导数[124].

图解微分法,见图 7.36,它适用于由图形给出的函数求导数. 其主要步骤

如下：

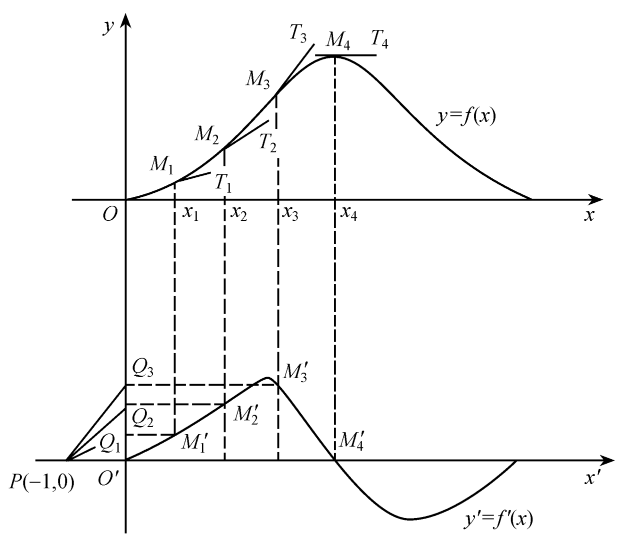


图 7.36　图解微分法求函数的数值导数

（i）将原坐标系 Oxy 沿 y 轴负方向平移一段距离得坐标系 $O'x'y$.

（ii）过曲线 $y=f(x)$ 上点 $M_1(x_1y_1)$ 作切线 M_1T_1，在坐标系 $O'x'y$ 内，过点 $P(-1,0)$ 作 PQ_1 平行于 M_1T_1 交于 Y 轴的 Q_1 点，则点 Q_1（点 M_1'）的纵坐标就是导数 $y_1'=f'(x_1)$，以 Q_1 的纵坐标为纵坐标，以 x_1 作为横坐标，求得点 M_1'.

（iii）在曲线 $y=f(x)$ 上取若干点 $M_1, M_2, M_3, \cdots, M_n$，在曲线弯曲程度较大的地方，所取的点要密些. 仿（ii）作法，在坐标系 $O'x'y$ 内得到相应的点 $M'_1, M'_2, M'_3, \cdots, M'_n$，将它们依次连接成光滑的曲线，即为一阶导函数 $y'=f'(x)$ 的图形.

对于二阶导数，以一阶导函数 $y'=f'(x)$ 的图形，按上述步骤（i），（ii），（iii）求解二阶导函数 $y''=f''(x)$ 的图形. 以上一阶导函数图形为基础，依次可以求解高阶的导函数.

对于高阶的数值导数，图解微分法多次作图，不但很繁琐，且准确度下降，常用差商公式求解数值导数，对于步长为 Δ2θ，第 i 步的二阶和四阶的数值导数分别见式（7.47）和式（7.48），在函数的数值表中，如果有误差，则高阶差分的偏差较大

$$y''_{iD} = [y(2\theta_i + \Delta 2\theta) - 2y(2\theta_i) + y(2\theta_i - \Delta 2\theta)]/(\Delta 2\theta)^2 \qquad (7.47)$$

$$\begin{aligned} y^{\mathrm{IV}}_{iD} = [&y(2\theta_i + 2\Delta 2\theta) - 4y(2\theta_i + \Delta 2\theta) + 6y(2\theta_i) \\ &- 4y(2\theta_i - \Delta 2\theta) + y(2\theta_i - 2\Delta 2\theta)]/(\Delta 2\theta)^4 \end{aligned} \qquad (7.48)$$

应用等步长，固定时间或固定计数阶梯扫描收集数据，根据式（7.47）和式（7.48），进行计算机运算，可很方便地求出二阶和四阶的数值导数.

从实验数据求解数值导数，除了上述的图解微分法和应用差商公式外，还可以用插值多项式、拉格朗日（Lagrange）公式、马尔科夫（Markov）公式和三次样条函数

等方法求解数值导数[124].

(2)二阶与四阶导数误差分析

实验室用的封闭式 X 射线源的强度比较低,对于高阶导数,其随机统计误差必须给予充分的重视. 随机误差不能只考虑 X 射线光子信号的随机统计性质,而忽视其他因素的影响,有价值的计算必须考虑背底的影响.

在布拉格衍射峰附近的衍射强度计数率为 I_{pi},其背底计数率为 I_b,扣除背底后的计数率 $I_i = I_{pi} - I_b$,假如数据是固定时间 t 收集的,则扣除背底的计数 $N_i(=I_i t) = N_{pi} - N_b$,其相应的标准偏差为 σ_i,σ_{pi} 和 σ_b,根据差商公式实验数据的二阶数值导数为:

$$N_i'' = (N_{i+2} - 2N_i + N_{i-2})/(\Delta 2\theta)^2 \tag{7.49}$$

$$I''t(\Delta 2\theta)^2 = N_{i+2} - 2N_i + N_{i-2} \tag{7.50}$$

在 i 点的标准偏差 σ_i 为 σ_{pi} 和 σ_b 均方根:

$$\sigma_i = (\sigma_{pi}^2 + \sigma_b^2)^{\frac{1}{2}} \tag{7.51}$$

取式(7.50)的二阶导数,二阶差分标准偏差 σ_i'' 为

$$\sigma_i'' = (\sigma_{i+2}^2 + 4\sigma_i^2 + \sigma_{i-2}^2)^{\frac{1}{2}} \tag{7.52}$$

将式(7.51)代入式(7.52)得:

$$\sigma_i'' = (\sigma_{pi+2}^2 + 4\sigma_i^2 + \sigma_{pi-2}^2 + 6\sigma_b^2)^{\frac{1}{2}} \tag{7.53}$$

假如峰的位置是中心点($i=p$),同时 $\sigma_{pp+2} = \sigma_{pp-2} \approx \sigma_{pp}$,则

$$\sigma_i'' \approx [6(\sigma_{pp}^2 + \sigma_b^2)]^{\frac{1}{2}} \tag{7.54}$$

让皮尔森Ⅶ函数表示衍射线峰形分布,$Y_0 = (I_{pp} - I_b)t$,从式(7.43)和式(7.50)在峰值位置可得:

$$I''(Z=0)t(\Delta 2\theta)^2 = \frac{2(I_{pp} - I_b)t}{a^2}(\Delta 2\theta)^2 \tag{7.55}$$

在 92% 置信度的情况下,二阶导数相对误差 R_2 可用式(7.56)表示

$$R_2 = \frac{2\sigma''}{I''(Z=0)t(\Delta 2\theta)^2} \approx \left\{\frac{6[1+2s/(1-s)]}{(I_{pp}t(1-s)}\right\}^{1/2}\left(\frac{a^2}{\Delta 2\theta}\right)^2 \tag{7.56}$$

式(7.56)中,$s = I_b/I_{pp}$,参数 a 与 m 和半高宽 H 的关系见式(7.38).

Naidu 等[114]认为,当 R_2 或 $R_4 \leqslant 1/10$ 时,应用二阶导数的最小值或四阶导数的最大值确定分离峰的位置时,满足要求的最小值的峰计数和最大值的峰计数可分别用式(7.57)和式(7.58)估算.

$$I_{pp}^{\mathrm{II}} t = \frac{37.5}{m^2(2^{1/m}-1)^2}\left[\frac{1+2s/(1-s)}{1-s}\right] j^4 \tag{7.57}$$

$$I_{pp}^{\mathrm{IV}} t = \frac{0.7594}{m^4(1+1/m)^2(2^{1/m}-1)^4}\left[\frac{1+2s/(1-s)}{1-s}\right] j^8 \tag{7.58}$$

式中 $j = H/\Delta 2\theta$，式(7.57)和式(7.58)右边方括号项是修正背底，图 7.37(a)和(b)分别为二阶导数和四阶导数，根据式(7.57)和式(7.58)计算的衍射峰计数随 s 和 j 的变化．当 $j = 7$，$s \leqslant \frac{1}{3}$ 时，对于二阶导数，应用未经平滑处理的原始数据的计数必须超过 10^5，而对于四阶导数则必须超过 10^6 才能获得可靠的结果．如果原始数据经过 9 点～11 点平滑处理后，对衍射峰值计数的要求可降低一个数量级．当背底增加，信号/噪音比下降，则衍射峰的计数必须相应增加，虽然四阶导数的峰形比较窄，但由于它所要求的衍射峰的计数比二阶导数要高一个数量级以上，所以用作重叠峰分离用的主要是二阶导数．

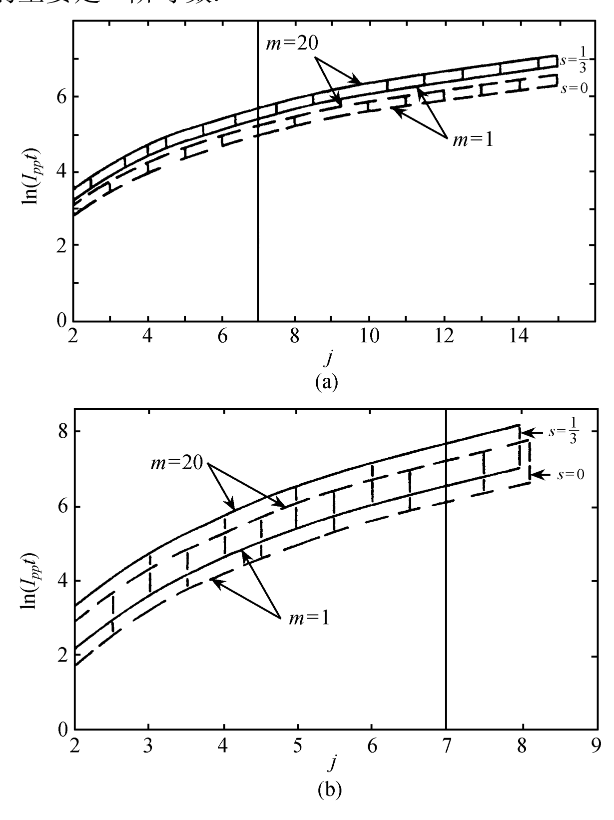


图 7.37　二阶导数(a)和四阶导数(b)的衍射峰记数随 s 和 j 的变化

(3) 二阶和四阶导数的分辨率和峰形畸变

将衍射峰的半高宽 H 定义为分辨率，半高宽 H 随衍射峰形和导数阶数的变化见表 7.23，H 宽度随参数 m 值的增大而宽化，随导数阶数的增加而锐化．

用差分技术计算导数，所得的曲线与分析法所得的导数曲线相比，将会有些畸变，假设皮尔森Ⅶ函数分布代表真实数据，当 $2\theta \to 0$，$j \to \infty$ 时，数值或差分计算才

表 7.23 半高宽随峰形和导数阶数的变化

峰形	半高宽	
	二阶导数	四阶导数
$m=1$ 柯西函数	0.44	0.20
$m=2$ 变形洛伦兹函数	0.54	0.25
$m>20$ 高斯函数	0.66	0.39

接近于精确的皮尔森Ⅶ函数的导数. 所幸的是当 $j\geqslant7$ 时,对于所有的 m 值,畸变是很小的. 图 7.38(a)和(b)分别是二阶导数和四阶导数的畸变因子(畸变因子为 1 时表示皮尔森Ⅶ函数分析导数达到精确值)随参数 m 和 j 的变化. 当 $j=7$,$m=1$ 和 20 时,对于二阶导数的畸变因子分别为 0.925 和 0.975;对于四阶导数则分别为 0.705 和 0.912. 四阶导数的畸变因子随参数 m 的变化比二阶导数敏感,且畸变程度大于二阶导数. 因此,虽然四阶导数具有较高的分辨率,但畸变程度大,作为分离重叠峰通常使用的,仍首先考虑的是二阶导数.

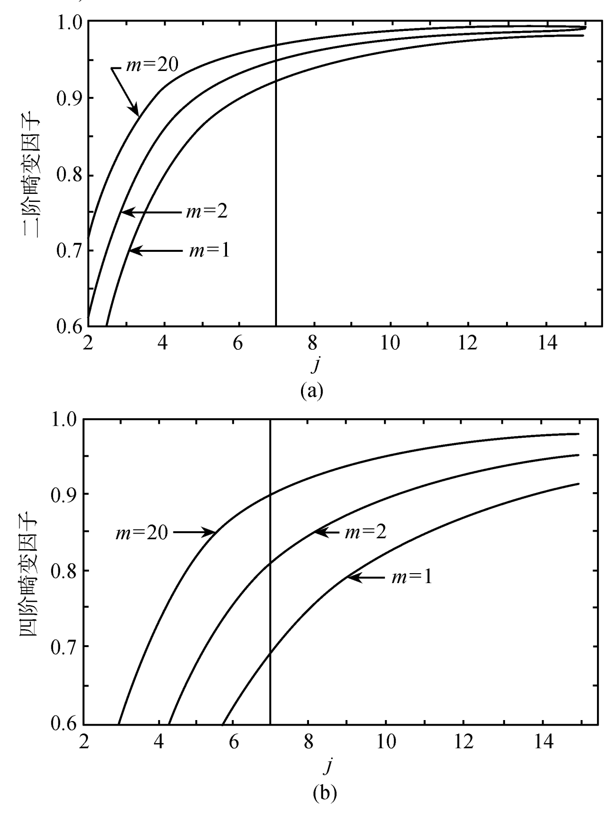


图 7.38 二阶导数(a)和四阶导数(b)峰顶畸变度随参数 m 和 j 的变化

(4)应用偶阶导数分离重叠衍射峰示例

Naidu 等[114]应用颗粒小于 325 目的纯 Ti, TiC 和 $TiSi_2$ 粉末,按体积百分比为

Ti∶TiC∶$TiSi_2$ =29∶14∶57,均匀混合制作试样,用 Siemens 公司的细焦点 X 射线管,Cu$K\alpha$ 辐射,功率为 50kV ×20mA,闪烁计数探测器和脉冲高度分析器,入射光栏为 1°,接受光栏为 0.2mm,在 2θ=75.2°~77.0°范围内用步长为 0.02(2θ)阶梯扫描方式收集了 TiC(222)、Ti(112)和 $TiSi_2$(333)的衍射数据,最高计数为 2.9×10^3,见图 7.39(a)小空圈“o”所示. 从图 7.39(a)可见,对于原始衍射数据,三个衍射峰重叠在一起无法分辨. 如果取 $j=7$,基于本节(2)误差分析,对衍射强度的要求,应用原始未经平滑的数据,即使是二阶导数,(对于未经平滑的计数要求超过 10^5 的强度)也无法获得重叠峰分离的满意的结果.

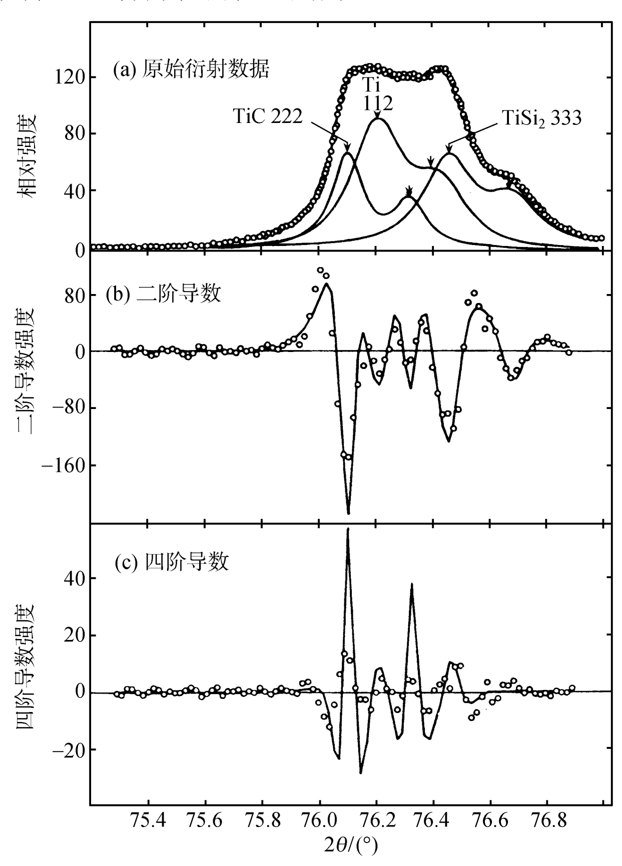


图 7.39　(a)TiC,Ti 和 $TiSi_2$ 粉末混合试样实验结果(小空圈‘o’)和计算结果(实线);(b)数据平滑后二阶导数的结果;(c)数据平滑后四阶导数的结果

应用 9 点平滑方法处理衍射数据后,其二阶导数和四阶导数的结果分别见图 7.39(b)和(c). 从图 7.39(b)和(c)可明显地看出原始实验数据分辨不出的重叠峰的数目和位置,二阶导数的结果(图 7.39(b)中的小空圈“o”)TiC(222)、Ti(112)和 $TiSi_2$(333)的 Cu$K\alpha_1$ 辐射,衍射峰位置分别为 2θ=76.11°,76.21°和

76.46°,与用皮尔森Ⅶ峰形函数的计算的结果[图7.39(b)实线]2θ分别为76.11°, 76.21°和76.47°以及与纯试样测得的分别为76.12°,76.21°和76.46°,无论是衍射峰的位置,或是衍射线的数目都非常符合. 而四阶导数计算结果与皮尔森Ⅶ函数计算结果的比较,则不是很满意的[见图7.39(c)]. 这种不一致性是由于实验计数低于 $j=7$ 时所要求的计数强度,图7.39(b)和(c)在衍射峰顶位置的小波动是由于随机误差引起的,TiC的锐峰[图7.39(c)]由于畸变而降低的程度比Ti和 $TiSi_2$ 宽峰严重.

根据重叠峰分离后面积,所计算得的Ti,TiC和 $TiSi_2$ 的体积百分比分别为17.8%, 15.6%和66.6%. 与原始配料组分(29∶14∶57),存在较大的差异,这可能与重叠峰的严重重叠,测定衍射峰面积的皮尔森Ⅶ函数的相关参数 Y_0, a 和 m 误差的积累叠加,以及择尤取向,微吸收等因素有关.

上述的重叠峰分离方法,对于单胞体积很大,且晶体结构的对称性较低,不同晶面指数(hkl)的衍射线,特别是高角度的衍射线将会产生严重的重叠现象,当被分离的衍射峰的间距小于半高宽的一半时,虽然用建立在概率论和代数学基础上的三重积和四重积的衍射强度关系式,可以改善重叠峰的分离精度,但所得结果仍很难得到满意的精确度.

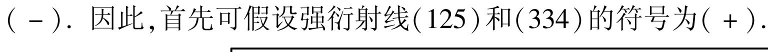
4. 膨胀系数各向异性分离重叠峰　对于非等轴晶系的晶体,热膨胀系数是各向异性的. 在某一温度重叠的衍射线,当不存在相变的情况下,在另一个温度,不同晶面指数的衍射线发生不同程度的位移,从而有可能将重叠的衍射线分离. 这种分离重叠峰的方法需要温度差别足够大的两个以上温度的粉末衍射图谱,因此,在普通的衍射设备上需附加高、低温附件.

(1)早在1963年Zachariasen等[125]利用不同温度的衍射图谱,测定了β-Pu的晶体结构. 在83°~252℃温度范围内,用Cu$K\alpha$辐射收集了含2%U的Pu试样衍射角θ至42°的粉末衍射数据. 由于收集了不同温度的衍射图谱,重叠的衍射线得以分辨,图7.40是 $\theta=30°\sim32°$ 范围内的83℃,139℃,186℃和252℃四种温度的衍射图谱. 经指标化,Pu属单斜晶系,四种不同温度的点阵常数列于表7.24中. 只出现 $h+k+l=2n$ 的衍射线,根据消光规律,可能的空间群用全对称晶胞表示为 $I2$, Im 或 $I2/m$[布拉维点阵为单斜侧面心 A(或 C); $\boldsymbol{a}_A=\boldsymbol{a}_I$, $\boldsymbol{b}_A=\boldsymbol{b}_I$, $\boldsymbol{c}_A=\boldsymbol{a}_I+\boldsymbol{c}_I$].

根据β-Pu晶体的点阵常数和空间群的消光规律,在衍射角 $\theta<42°$ 范围,允许出现的衍射线有240条,但实际上只观察到约100条衍射线,其中部分衍射线的面指数不是唯一的.

晶体结构的测定是基于Sayre关系式确定强衍射线结构因数的符号. 有关Sayre关系式详见本章7.6.4节单晶结构分析基本原理概述第3节的简要介绍.

假设β-Pu的空间群为 $I\,2/m$,其原点在二次转轴的中心,对于(hkl)晶面指数,$k=2n$ 和 k 虽为奇数,但 $h=k$ 的衍射线,允许选择结构因数的符号有(+)和


(−). 因此,首先可假设强衍射线($12\bar{5}$)和(334)的符号为(+).

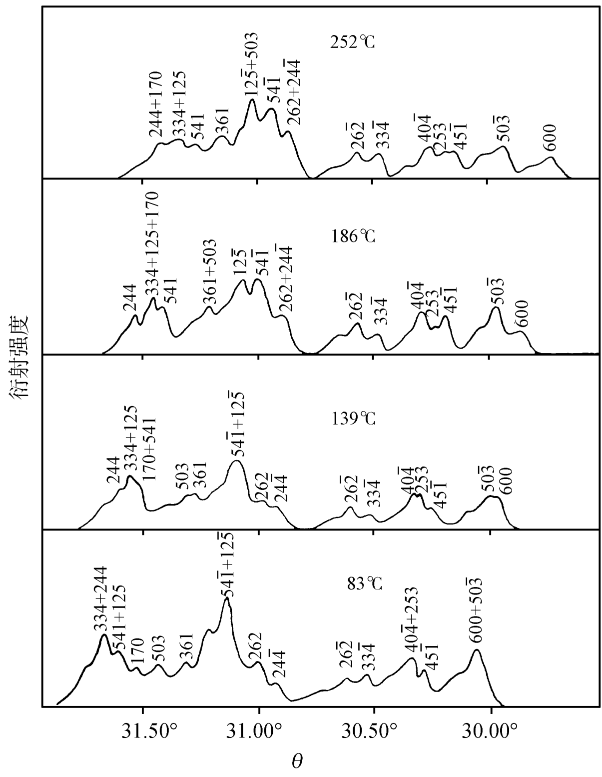


图 7.40　β − Pu 由于热膨胀各向异性在不同温度的衍射图谱

表 7.24　含 2% U 的 β−Pu 不同温度的点阵常数

温度/℃	a/Å	b/Å	c/Å	β/(°)
83	9.215	10.418	7.815	92.52
139	9.242	10.433	7.824	92.36
186	9.264	10.439	7.841	92.22
252	9.302	10.444	7.859	91.97

假设 Sayre 关系式适用于全部单位结构因数大于 0.30 的强衍射线. (321) + (103) + (132), ($22\bar{2}$) + ($23\bar{1}$) 和($32\bar{1}$) + ($10\bar{3}$) + (013) 是 β − *Pu* 衍射图谱上 3 条强度最大的重叠衍射线. 从不同温度点阵常数的精确测量表明, (132), ($23\bar{1}$) 和(013)在重叠峰中的强度较低. 在第一组重叠衍射线中(321)和(103)属强衍射线, 第二组重叠衍射线中($22\bar{2}$)属强衍射线, 第三组重叠衍射线中的($32\bar{1}$)和($10\bar{3}$)属强衍射线, 它们的单位结构因数超过 0.30. 因此(321), (103), ($22\bar{2}$), ($32\bar{1}$)和($10\bar{3}$)可包括在强衍射线组中, 并假设$|F_{321}| = |F_{103}|$, $|F_{32\bar{1}}| = |F_{10\bar{3}}|$.

利用 Sayre 关系式,在观察到的 44 条强衍射线中,26 条强衍射线的结构因数符号为(+),其余 10 条衍射线结构因数符号用 a 表示(a 可为(+)或(-)),7 条衍射线用 b 表示(如 a 的符号为(+),则 b(-),反之亦然),1 条衍射线为 ab. 44 条强衍射线的结构因数符号见表 7.25.

通过三维傅里叶合成找到了 a 与 b 的正确符号,只有当 a=(+),b=(-)时,才可获得明显的 34 个峰的电子密度分布图,β-Pu 晶体结构每单胞含 34 个 Pu 原子,分别占据 7 个等效点系. 取各向等性温度因数 $B=0.5Å^2$,用最小二乘方法修正了 β-Pu 的晶体结构. 所得的原子参数见表 7.26.

表 7.25　β-Pu 强衍射线结构因数符号

(hkl)	符　号	(hkl)	符　号	(hkl)	符　号	(hkl)	符　号
040	+	321	+	600	+	$50\bar{3}$	a
042	+	$33\bar{4}$	+	$64\bar{2}$	+	$54\bar{1}$	a
053	+	334	(+)	642	+	552	a
080	+	361	+	$72\bar{3}$	+	$10\bar{3}$	b
$13\bar{2}$	+	$37\bar{2}$	+	103	a	222	b
$12\bar{5}$	(+)	372	+	141	a	215	b
170	+	$41\bar{1}$	+	$22\bar{2}$	a	262	b
$17\bar{2}$	+	$40\bar{4}$	+	231	a	503	b
$24\bar{4}$	+	$45\bar{1}$	+	$26\bar{2}$	a	541	b
244	+	$44\bar{4}$	+	424	a	$62\bar{2}$	b
$32\bar{1}$	+	444	+	471	a	044	ab

表 7.26　β-Pu 晶体结构的原子参数

原　子	等效点系	x	y	z
Pu(1)	2(a)	0	0	0
Pu(2)	4(i)	0.146±0.004	0	0.387±0.005
Pu(3)	4(i)	0.337±0.004	0	0.082±0.005
Pu(4)	4(i)	0.434±0.004	0	0.672±0.005
Pu(5)	4(h)	0.500	0.220±0.003	0
Pu(6)	8(j)	0.145±0.003	0.268±0.002	0.108±0.003
Pu(7)	8(j)	0.167±0.003	0.150±0.002	0.753±0.004

(2) Shankland 等[126]在测定三斜晶系,空间群为 $P1$ 的氯噻嗪染料(chlorothiazide)化学成分为 $C_7N_3S_2O_4H_6Cl$ 的晶体结构时,考虑到该化合物的对称性低,粉末衍射图谱严重重叠,为使重叠峰分离,用同步辐射源、辐射波长为 1.0985Å,在 2θ 为 10°~60°范围,用每步为 0.01°(2θ)步进法收集了 130K 和 160K 的粉末衍射数据.

前 20 条衍射线用 D1CVOL 91 粉末衍射指标化程序指标化,并经零点、峰形、

垂直方向的发散度修正后,130K 的点阵常数为:a = 6. 3720(1) Å, b = 8. 9159(1) Å, c = 4. 8554(1) Å, α = 96. 1321(3)°, β = 99. 4760(4)°, γ = 74. 4119(5)°. 160K 的点阵常数为 a = 6. 3802(1) Å, b = 8. 9270(1) Å, c = 4. 8594(1) Å, α = 96. 1818(3)°, β = 99. 4932(4)°, γ = 74. 3422(5)°. 图 7. 41 是 130K 和 160K 在 2θ = 23. 6° ~ 24. 0°小范围内的粉末衍射图谱,可以明显地看出各向异性热膨胀的影响. 表 7. 27 列出了相关衍射线和所提取的衍射强度. 在 130K 的衍射图谱上,($\bar{2}$10) 和($\bar{1}$21)两条衍射线的位置十分接近,在分离提取衍射重叠峰的过程,只能以单峰处理,

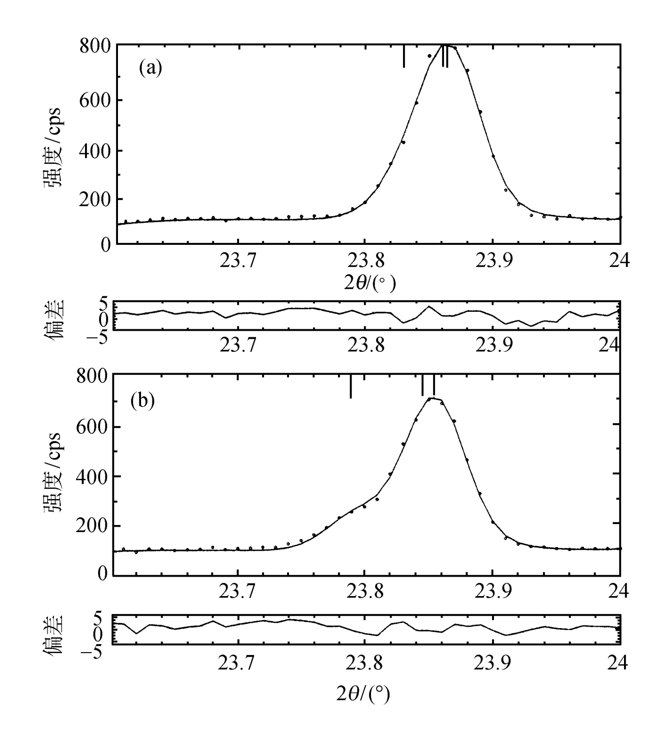


图 7. 41　氯噻嗪染料在 2θ 为 23. 6° ~24. 0°范围内 130K(a)和 160K(b)的粉末衍射图谱

图顶部竖直线记号从低角度到高角度分别为($\bar{2}\bar{2}$1),($\bar{2}$10)和($\bar{1}$21)衍射线布拉格衍射位置.

表 7. 27　2θ 为 23. 6° ~24. 0°范围氯噻嗪染料在 130K 和 160K 分离重叠峰的位置和强度

hkl	130K			160K		
	2θ/(°)	*I*	σ(*I*)	2θ/(°)	*I*	σ(*I*)
$\bar{2}\bar{2}1$	23. 834	4. 30	0. 28	23. 793	4. 04	0. 20
$\bar{2}10$	23. 865	9. 39	0. 18	23. 850	9. 80	0. 97
$\bar{1}21$	23. 869	9. 39	0. 18	23. 859	8. 40	0. 93

它们的衍射强度采取均分的方法. 但在 160K, $(2\bar{1}0)$ 和 $(\bar{1}21)$ 重叠峰,在拟合分离重叠峰时,已能够把它们分离开. $(2\bar{1}0)/(\bar{1}21)$ 的衍射强度比为 1.2∶1,这与晶体结构精修的结果的强度比 1.3∶1 十分一致. 在所收的 $2\theta = 10° \sim 60°$ 范围内,30 条重叠峰中,在 130K 有 22 条重叠峰的衍射线几乎完全相互重叠,难以分离;但在 160K 的图谱上它们能劈裂开,相互分离. 有机化合物通常对称性较低,衍射线容易重叠,而它们热膨胀系数,一般而言比无机化合物大,所以在不同温度收集粉末衍射数据,用单晶结构分析方法求解晶体结构方面,获得广泛的应用.

比较 130K 和 160K 两种温度的粉末衍射图谱,分离后重叠峰可以比较精确地确定各衍射线的衍射强度及其结构振幅. 晶体结构分析应用 130K 的粉末衍射数据总共有 420 个结构振幅数值,将其输入 MITHRIR 94 直接法程序包,从前面 157 个和 140 个归一化的结构因数 $|E|$ 值,分别产生 1542 三重积和 1605 个负四重积,15 个可能的解,随后进行正切修正. 联合品质因数(CFOM)为 2.48,2.23,1.77 等,取其联合品质因子最高(2.48)的解产生电子密度分布 E 图,出现 17 个峰值. 其中电子密度最大的 3 个可被指认为 2S 和 1Cl,对于原子序相近的 O,N,C 原子,可通过结构化学的知识加以指认,初步找到了全部非氢原子的位置,见表 7.28. 以这些原子的位置作为初始值,用里特沃尔德全谱峰形拟合法修正氯噻嗪染料的晶体结构,表明所测得的晶体结构是正确的. 以 H 原子与 C 和 N 的间距分别为 0.95Å 和 0.90Å,确定 H 的位置,并固定其各向同性温度因数 $B_{iso} = 3.0Å^2$,用最小二乘方法修正了 65 个参数,获得了剩余方差因子 $R_B = 6.33\%$, $R_P = 5.10\%$, $R_{WP} = 5.46\%$, $R_{exp} = 1.77\%$ 满意的结果. 表 7.28 列出的是原子参数是精修后的结果. 图 7.42 示出的是 130K 的氯噻嗪染料相邻四个分子沿 z 轴的投影图.

7.6.3　晶面间距相同的重叠衍射峰的分离

利用单晶结构分析测定晶体结构,需要衍射线的结构振幅 $|F|$. 用本章上一节(7.6.2 节)分峰方法所能获得的是面间距不相同的晶面的衍射强度. 对于晶面间距完全相同的一组衍射面,由于晶体结构中的原子位置未被测定,从分峰法所得的相对衍射强度,只能根据多重性因数,简单地用均分的方法确定相应的每一条衍射线的相对强度. 通过式(4.21)衍射强度 I 与结构振幅 $|F|$ 的关系式: $I = KML_PF^2\mathrm{e}^{-2M}A^*(\theta)(PO)$(式中 K 为常数, M, L_P, e^{-2M}, $A^*(\theta)$, (PO) 分别为多重性因数,洛伦兹偏振因数,温度因数、吸收因数倒数和择优取向修正因数),求出结构振幅 $|F|$. 这种处理方法对于大部分空间群是可行的,但对于另一些空间群,强度均分法所推导出的结构振幅,将可能是错误的信息,从而在随后应用单晶结构分析方法,求解晶体结构时,特别是求解轻原子的位置时,将会产生困难,严重者甚至会导致晶体结构分析测定工作无果而终. 因此对衍射强度均分法的适用范围应进行必要的分析讨论.

表 7.28　*E* 图的峰数、高度和指认原子以及精修的原子参数和温度因数

峰	高度	原子	x	y	z	$B_{iso}/Å^2$	$\Delta_{ref}/Å$ *
1	4418	S(2)	0.4164	0.2481	0.0214	0.13(7)	—
2	3323	S(1)	0.2559(7)	0.8019(4)	0.6364(7)	0.56(8)	0.159
3	2719	Cl(1)	0.7575(5)	0.6876(4)	0.9701(8)	1.55(8)	0.115
4	1840	C(6)	0.383(2)	0.522(1)	0.346(3)	0.1(3)	0.344
5	1518	N(3)	0.336(2)	0.938(1)	0.545(2)	1.4(2)	0.366
6	1284	C(2)	0.735(2)	0.336(1)	0.403(2)	0.4(2)	0.260
7	1272	C(1)	0.820(2)	0.102(1)	0.117(2)	0.5(2)	0.381
8	1267	N(2)	0.880(1)	0.202(1)	0.345(2)	0.5(2)	0.336
9	1245	C(3)	0.808(3)	0.433(2)	0.639(3)	2.7(4)	0.429
10	1215	C(5)	0.446(2)	0.631(1)	0.569(2)	1.1(3)	0.222
11	1107	C(4)	0.653(2)	0.575(2)	0.700(3)	1.8(3)	0.110
13	1004	O(3)	0.294(2)	0.177(1)	0.138(2)	2.2(2)	0.255
16	974	O(2)	0.262(1)	0.8213(8)	0.942(2)	1.6(2)	0.289
17	937	C(7)	0.514(2)	0.382(1)	0.266(3)	0.4(2)	0.121
20	878	O(4)	0.309(1)	0.3297(8)	−0.222(2)	1.0(1)	0.313
21	856	O(1)	0.0467(1)	0.7991(8)	0.468(2)	0.9(2)	0.094
23	739	N(1)	0.638(1)	0.107(1)	−0.044(2)	1.9(2)	0.322
		H(1)	0.237	0.547	0.250	3.00	—
		H(4)	0.957	0.393	0.715	3.00	—
		H(2)	0.934	0.019	0.056	3.00	—
		H(3)	1.006	0.173	0.464	3.00	—
		H(5A)	0.470	0.939	0.635	3.00	—
		H(5B)	0.340	0.924	0.359	3.00	—

* Δ_{ref}-*E* 图的原子参数与最后修正的原子参数之间的差异.

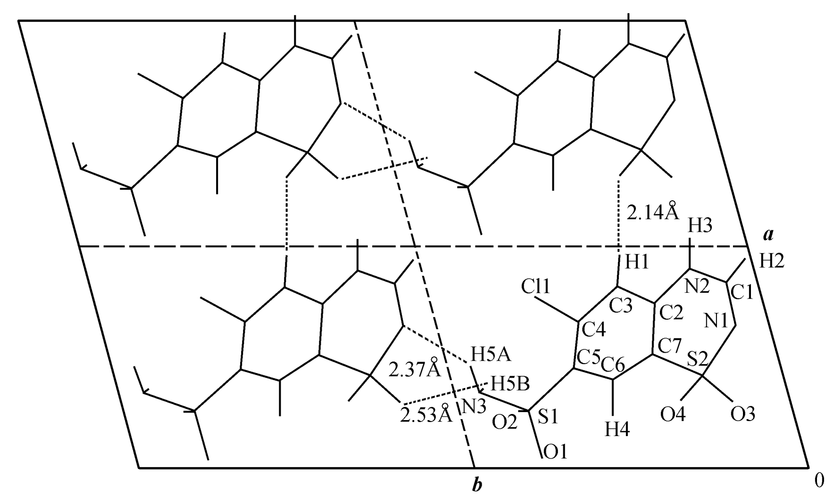


图 7.42　氯噻嗪染料相邻四个分子沿 z 轴的投影图

1. 衍射强度均分法的局限性　根据不同晶系的面间距计算公式(式 1.25 ~ 1.31)和 X 射线晶体学国际表第 1 卷或 A 卷[127]所提供的 230 种空间群的结构因数的表达式,经对每一种空间群同一晶形具有相同晶面间距的衍射强度均分的合理性分析讨论,对于一般晶形中晶面指数(hkl)所得的结果见表 7.29.

表 7.29　230 种空间群(hkl)衍射线采用强度均分法的合理性

晶　系	空间群序号	点群符号	(hkl)均分是否合理
三斜晶系	1 ~ 2	C_1, C_i	合理
单斜晶系	3 ~ 15	C_2, C_s, C_{2h}	合理
正交晶系	16 ~ 74	C_{2v}, D_2, D_{2h}	合理
四方晶系*	75 ~ 88	C_4, S_4, C_{4h}	不合理
	89 ~ 142	D_4, C_{4v}, D_{2d}, D_{4h}	合理
三角晶系(六角晶系表示)	143 ~ 167	C_3, C_{3i}, D_3, C_{3v}, D_{3d}	不合理
六角晶系	168 ~ 176	C_6, C_{3h}, C_{6h}	不合理
	177 ~ 194	D_6, C_{6v}, D_{3h}, D_{6h}	合理
立方晶系*	195 ~ 206	T, T_h	不合理
	207 ~ 230	O, T_d, O_h	合理

* 不包括具有相同晶面间距,但不属于同一晶形的情况.

以下对 7 个晶系 230 种空间群,属于不同面指数(hkl),具有相同衍射位置,采用衍射强度均分法求解结构振幅$|F|$的合理性进行仔细讨论.

(1)三斜晶系. 属于这一晶系的只有两种空间群 $C_1^1 - P1$ 和 $C_i^1 - P\bar{1}$. 任一面指数(hkl),只有($\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$)晶面与其具有相同的晶面间距 d,二者的结构振幅$|F|$是相同的,因此采用强度均分法是合理的.

(2)单斜晶系. 属于这一晶系的点群有 C_2, C_s 和 C_{2h} 三种,其空间群有 13 种:C_2^{1-3}, C_s^{1-4}, C_{2h}^{1-6}. 每一种空间群均可分别选取 y 或 z(或 x)轴为唯一坐标轴,无论选择哪一个轴作为唯一的坐标轴,在该晶系中,任一面指数为(hkl)的衍射线,与其具有相同的晶面间距 d 有:($h\ \bar{k}\ l$),($\bar{h}\ k\ \bar{l}$),($\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$),这 4 个晶面的结构振幅$|F|$都相同,因此单斜晶系可以采用强度均匀法.

(3)正交晶系. 属于正交晶系的点群有 C_{2v}, D_2 和 D_{2h} 三种,共有 59 种空间群:C_{2v}^{1-22}, D_2^{1-9} 和 D_{2h}^{1-28}. 正交晶系 $\alpha = \beta = \gamma = 90°$,三个坐标轴可以互易,其结果相同,对于任一晶面族$\{hkl\}$具有相同面间距 d 的晶面共有 8 个,它们分别是:(hkl)、($\bar{h}\ \bar{k}\ \bar{l}$)、($\bar{h}kl$)、($h\ \bar{k}\ \bar{l}$)、($h\ \bar{k}\ l$)、($\bar{h}\ k\ \bar{l}$)、($h\ k\ \bar{l}$)和($\bar{h}\ \bar{k}\ l$). 这些晶面的结构振幅$|F|$都相同,可以采用强度均分的方法.

(4)四方晶系. 属于四方晶系的点阵有 C_4、S_4、C_{4h}、C_{4v}、D_4、D_{2d}和 D_{4h}七种,共有 68 种空间群:C_4^{1-6}, S_4^{1-2}, C_{4h}^{1-6}, C_{4v}^{1-12}, D_4^{1-10}, D_{2d}^{1-12}和 D_{4h}^{1-20}. z 轴为四方晶系的主轴.

在上述的三种低级晶系中,只有属于同一晶形的晶面族才可能具有相同的晶面间距 d,但是对于四方晶系,尚存在有不属于同一晶形的晶面,却具有相同晶面间距 d 的情况,例如$(50l)$和$(43l)$,$(71l)$和$(55l)$等,其结构振幅$|F|$必然不同,对于这一类衍射线采用衍射强度均匀法是不合理的. 由于这一类衍射线为数不多,可以在应用单晶结构分析方法求解晶体结构时将其弃舍.

在四方晶系任一晶面族$\{hkl\}$中,具有相同晶面间距 d 的晶面共有 16 个,可以分两大类$\{hkl\}$和$\{khl\}$. 它们分别是:(hkl),$(\bar{h}kl)$,$(h\bar{k}l)$,$(hk\bar{l})$,$(\bar{h}\bar{k}l)$,$(\bar{h}k\bar{l})$,$(h\bar{k}\bar{l})$,$(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$和(khl),$(\bar{k}hl)$,$(k\bar{h}l)$,$(kh\bar{l})$,$(\bar{k}\bar{h}l)$,$(\bar{k}h\bar{l})$,$(k\bar{h}\bar{l})$,$(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$. 对于点群 D_4、C_{4v}、D_{2d}和 D_{4h}共 54 种空间群,两大类 16 种晶面的结构振幅$|F|$是相同的,可以采用衍射强度均分的方法. 属于点群 C_4、S_4 和 C_{4h}的 14 个空间群,对于晶面族$\{hkl\}$的前 8 种晶面和晶面族$\{khl\}$的后 8 种晶面的结构振幅是不相同,不能采用衍射强度均分的方法. 然而对于 $h=k$ 或 $h(k)=0$ 的衍射线,即晶面类型(hhl)、$(h0l)$、$(hh0)$、$(h00)$和$(00l)$,可以采用强度均分的方法.

(5)三角晶系. 属于三角晶系的点群有 C_3,C_{3i},D_3,C_{3v}和 D_{3d} 5 种,共有 25 种空间群:C_3^{1-4},C_{3i}^{1-2},D_3^{1-7},C_{3v}^{1-6}和 D_{3d}^{1-6}. 该晶系全部点群均可用六角点阵表示,在任一晶面族$\{hkil\}$, $i=-(h+k)$中,具有相同晶面间距 d 值的晶面共有 24 个:即(hkl),$(\bar{h}\bar{k}l)$,$(k,(\bar{h}+\bar{k}),l)$, $(\bar{k},(h+k),l)$, $((h+k),\bar{k},l)$, $((\bar{h}+\bar{k}), k, l)$, (khl), $(\bar{k}\bar{h}l)$. $((h+k),\bar{h},l)$, $((\bar{h}+\bar{k}),h,l)$, $(\bar{h}, (h+k),l)$, $(h,(\bar{h}+\bar{k}),l)$及其他们 l 为负值的面指数. 对于 D_3、C_{3v}和 D_{3d} 3 种点群,$\{hkl\}$和$\{khl\}$两类晶面族结构振幅不同;对于 C_3 和 C_{3i}点群,$\{hkl\}$,$\{hk\bar{l}\}$,$\{khl\}$和$\{kh\bar{l}\}$四类晶面族的结构振幅不同. 因此用六角点阵表示的三角晶系的全部点群的(hkl)衍射线的强度不能采用强度均分的方法. 然而当 $k=h$,或 $l=0$ 时,即(hhl)或$(hk0)$两类型衍射,对于 D_3,C_{3v}和 D_{3d}三个点群,衍射强度可以均分;而对于 C_3 和 C_{3i}两个点群,则只有当 $k=h$ 或0,同时 $l=0$ 时的$(hh0)$和$(h00)$衍射面,才能采用衍射强度均分法.

在三角晶系中,同时可用菱形点阵表示的空间群有 7 种:C_3^4-R3,$C_{3i}^2-R\bar{3}$,D_3^7-R32,C_{3v}^5-R3m,C_{3v}^6-R3c,$D_{3d}^5-R\bar{3}m$ 和 $D_{3d}^6-R\bar{3}c$. 具有相同晶面间距 d 值的有12 个晶面:(hkl),(hlk),(khl),(klh),(lhk),(lkh)和$(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$,$(\bar{h}\bar{l}\bar{k})$,$(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$,$(\bar{k}\bar{l}\bar{h})$,$(\bar{l}\bar{h}\bar{k})$,$(\bar{l}\bar{k}\bar{h})$. 对于后 5 种空间群,即 D_3^7-R32,C_{3v}^5-R3m,C_{3v}^6-R3c,$D_{3d}^5-R\bar{3}m$ 和 $D_{3d}^6-R\bar{3}c$,相同晶面间距 d 值的衍射面的结构振幅相同,采用强度均分法是合理的. 对于前两种空群间,即 C_3^4-R3 和 $C_{3i}^2-R\bar{3}$,(hkl),(klh),(lhk),$(\bar{h}\bar{k}\bar{l})$,$(\bar{k}\bar{l}\bar{h})$,$(\bar{l}\bar{h}\bar{k})$和(hlk),(khl),(lkh),$(\bar{h}\bar{l}\bar{k})$,$(\bar{k}\bar{h}\bar{l})$,$(\bar{l}\bar{k}\bar{h})$两组衍射面的结构振幅不相等,因此对于这两种空群的(hkl)衍射线的强度不能采用均分法.

(6)六角晶系. 属于六角晶系有 C_6,C_{3h},C_{6h},D_6,C_{6v},D_{3h}和 D_{6h} 7 种点群,包括

27 种空间群：C_6^{1-6}，C_{3h}^1，C_{6h}^{1-2}，D_6^{1-6}，C_{6v}^{1-4}，D_{3h}^{1-4}和 D_{6h}^{1-4}. 与三角晶系用六角点阵表示的情况相同，六角晶面族{hkl}具有相同晶面间距 d 的晶面有 24 个. 按照结构振幅可以分为{hkl}和{khl}两类. 对于 D_6，C_{6v}，D_{3h}和 D_{6h}点群所包括的 18 种空间群{hkl}和{khl}两类晶面的结构振幅相等，采用衍射强度均分法是合理的. 对于属于 C_6、C_{3h}和 C_{6h}点群的 9 种空间群{hkl}和{khl}两类晶面的结构振幅不相等，对于{hkl}衍射线则不能采用强度均分法. 但对于 $k=h$ 或 0 的(hhl)和($h0l$)衍射线则可以采用衍射强度均分法.

(7) 立方晶系. 属于立方晶系的有 T，T_h，O，T_d 和 O_h 5 种点群，包括 36 种空间群：T^{1-5}，T_h^{1-7}，O^{1-8}，T_d^{1-6} 和 O_h^{1-10}. 与四方晶系相同，不属于同一晶面族的晶面，可能具有相同的晶面间距 d 值的情况，例如(300)与(221)，(410)与(322)，(411)与(330)，(50l)与(43l)，(511)与(333)，(522)与(441)，(611)与(532)，(621)与(540)、(443)，(630)与(542)，(71l)与(55l)⋯，它们结构振幅必然不会相同，对于这一类衍射不能采用强度均分法求解衍射强度，在根据粉末衍射数据，应用单晶结构分析方法求解晶体结构时，只好将它们弃舍.

立方晶系由于其高对称性，根据晶面指数(hkl)与晶面间距 d 的关系(见式(1.25))，三个晶面指数 h，k，l 位置互换和不同方向(晶面指数的正、负值)，其晶面间距 d 值都是相同的，因此，任一晶面族{hkl}具有相同 d 值的晶面共有 48 个. 对于属于 O、T_d 和 O_h 3 个点群的 24 种空间群，这 48 个晶面的结构振幅是相等的，可以采用强度均分的方法. 而对于 T 和 T_h 点群的 12 种空间群，这 48 个晶面具有两种不同的结构振幅，因此 T 和 T_h 点群的(hkl)衍射线的强度不能采用均分法. 但晶面指数中有二个以上面指数相同时，例如(hhl)的 24 个晶面，($hh0$)的 12 个晶面，(hhh)的 8 个晶面和($h00$)的 6 个晶面的结构振幅则是相同的，对于这些晶面的衍射强度是可以采用强度均分方法.

从以上对 7 个晶系的分析中可以看出，如果只考虑属于同一晶面族{hkl}，具有相同晶面间距 d 值的衍射强度，采用强度均分方法不合理的空间群共有 60 种(其中三角晶系的 5 种空间群用菱形点阵表示时，则可以采用(hkl)衍射强度的均分法)，约占空间群总数的四分之一，且都属于中级和高级晶系. 近年来根据粉末衍射数据，利用单晶结构分析方法测定晶体结构的报导很多，表 7.21 所列的是应用粉末衍射数据用单晶结构分析方法测定的晶体结构，绝大多数都是属于三斜、单斜和正交等低级晶系，除了 1 个结合红外光谱测定离子基团外，其余的均不属于这 55 种空间群，即(hkl)衍射线的强度均可以均分. 在这方面进行了大量研究工作的 Le Bail[128] 在评价粉末衍射法测定晶体结构有效性的同时，指出这一方法的成功率为 80% 左右，这一结果与衍射强度均分法的合理性约占空间群 75% 是相一致的.

对于低对称性的三斜晶系、单斜晶系和正交晶系，同一晶面族{hkl}的衍射强度可以通过均分法获得，且由于粉末法测定晶体结构的经验尝试法，计算机模拟法

等对于低对称性的晶体结构测定比较困难,因此根据粉末衍射数据,应用单晶结构分析方法十分适合于低对称性晶体结构的测定,当然其前提条件是对待测相的正确指标化以及点阵常数精确测定和空间群的正确确定,这无疑需要准确性和分辨率高的粉末衍射数据.

2. 克服衍射强度不能均分的方法

(1)强度均分法对上述 55 种空间群的(hkl)衍射线不适用. 这种由晶体结构本征所产生的衍射峰的重叠是无法通过提高粉末衍射分辨率加以改善的. 然而从上一节的讨论分析中可以看出,这 55 种空间群不是所有的衍射线重叠强度都是不能均分的,只要在粉末衍射图谱中存在足够多的可均分的衍射线,例如立方晶系 T_h,T 点群的 $h=k$,或 l;六角晶系 C_6,C_{6h},C_{3h} 点群的 $k=h$ 或 0;三角晶系 D_3,C_{3v},D_{3d} 点群的 $h=k$,或 $l=0$;四方晶系 C_4,S_4,C_{4h} 点群的 $h=k$ 或 $k=0$ 的衍射线,可利用这些可均分的衍射线求解晶体的初结构,特别是在晶体结构中含有对衍射强度起重要作用的重原子位置,应用 LAZY 程序,计算(hkl)各晶面的衍射强度,分割不能均分的重叠峰各晶面的强度,把这部分衍射线新分割的强度,也输入求解晶体结构的分析程序,重新求解原子位置,重复对强度不能均分的重叠峰进行强度的重新分配,反复进行这些步骤直至满意的结果,当然这种做法对一些由轻原子起决定的衍射线强度的分割,可能无济于事.

(2)应用织构法分割不能用均分法的重叠峰的衍射强度. 粉末衍射法择优取向修正衍射强度的关系式见第四章 §4. 3. 8 节叙述. 在应用单晶结构分析方法,根据粉末衍射数据,在用从头算方法测定晶体结构工作中,衍射强度的精确性是结构分析成败的关键,通常衍射强度需要经过择优取向的修正. 用于精确修正粉末衍射强度的择优取向修正关系式的理论和实用计算机程序,有关文献进行了讨论,例如参考文献[129~134]. 择优取向关系式同时可用于相同晶面间距 d 值重叠峰衍射强度的分配. 当然,织构法同样也可以应用于非相等 d 值重叠峰的分离.

(i)同一组分不同择优取向(织构)的测试法[133].

衍射强度 I_0,由于受择优取向的影响后的强度为 I'_0

$$I'_0 = I_0 f(G,\alpha) \tag{7.59}$$

对于 n 个衍射线的重叠峰,式(7. 59)转变为式(7. 60)

$$I'_0 = \sum_{i=1}^{n} I_{0i} f(G,\alpha_i) \tag{7.60}$$

$f(G,\alpha)$为择优取向的函数,其表达式见第四章 §4. 3. 8 节.

这个方法的基本依据基于如下假设:(1)n 个衍射线重叠峰的衍射强度 I'_0 可被精确测定;(2)择优取向因子 α_i 可被推导出来,并可计算 $f(G,\alpha)$ 函数的系数;(3)不同织构试样的测试数目m必须大于或等于n,从而可建立n个线性方程式

$$I'_{0,m}=\sum_{i=1}^{n}I_{0,i}f(G_m,\alpha_i) \tag{7.61}$$

相同晶面间距 d,不同衍射强度的衍射线通常只有两组,只需要两种不同织构试样的测试结果,求解式(7.61)联立方程组,即可获得它们的衍射强度 $I_{0,i}$. 如果不同织构测试样品多于 2,则用最小二乘方法解式(7.61)方程组求衍射强度 $I_{0,i}$.

对于受压力容易产生织构的试样,用布拉格－布伦塔诺型衍射仪进行测试时,当试样压入样品架,前面受力大,必然产生比较大的织构;背面受力小,其织构也将较小. 因而可用同一样品前面和背面进行测试,可获得预期的结果. 参考文献[133]应用实验室衍射设备,对 $ZnMo_3O_{10}\cdot 3.75H_2O$, $(NH_4)_2Mo_3O_{10}\cdot H_2O$ 和 $K_2Mo_3O_{10}\cdot H_2O$ 三种试样,测定同一组分不同织构样品的衍射图谱,应用 $f(G,\alpha)=\exp(G\cos 2\alpha)$ 函数,分割重叠峰强度与晶体结构计算结果相一致.

(ii)织构试样极图法[135]. 上一节叙述的同一组分不同织构的测试法,实验设备比较简便,但必须制备几种不同织构的试样,因而可能在实用性方面将会受到限制. 极图法只需要一个织构的样品[136],但在装置上要求在通用衍射仪的样品台上附加倾斜和转动的附件,同时使用高强度的平行入射 X 射线.

带有织构的粉末试样,是介于完全随机取向的理想粉末试样与单晶体试样之间,因此织构试样比理想的粉末试样获得更多的衍射强度信息. 图 7.43 是两个具有相同晶面间距 d(即相同衍射角 2θ)在上述三种情况下的三维衍射强度分布. 对于单晶体(图 7.43(a))每一个衍射面只有一个取向,因此只有两个取向发生衍射,只能得到两个分离的衍射点. 对于理想粉末(图 7.43(c)),衍射面的取向具相等的出现机率,两个衍射面的所有取向都发生衍射,在整个半圆球的衍射强度是相同的. 对于织构试样(图 7.43(b)),晶粒是择优取向,衍射面的取向不是随机的,而是集中在某一方向,所以这两个衍射在空间是分开的,但不如单晶体那样敏锐.

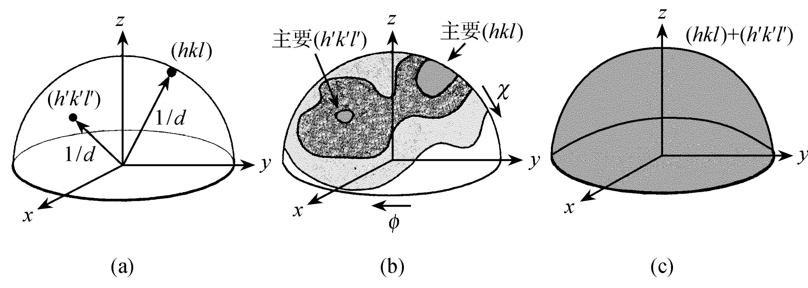


图 7.43　两个相同晶面间距 d 值的三维衍射强度分布

(a)单晶;(b)织构试样;(c)理想粉末试样

在半圆球上衍射强度的起伏波动反映了试样中晶粒取向的分布,假如只存在一个衍射,其归一化的强度分布投影称为极图,根据足够多的极图可测定择优取向分布函数,以后计算全部衍射的强度变化. 图 7.43(b)是两个衍射在半圆球上有

限数据点的重叠合. 从图 7.43(b)可见,织构多晶试样的衍射强度取决于试样对入射 X 射线的取向. 所以测定织构的设备,必须在普通的衍射仪上附加上两个圆,如图 7.44 所示的试样倾斜转动 χ 和垂直于试样轴转动 ϕ.

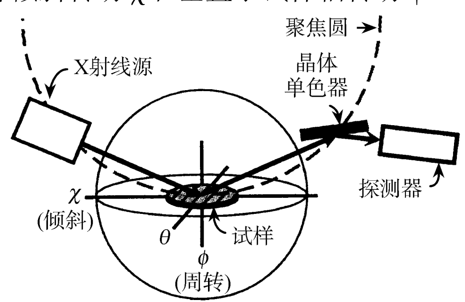


图 7.44　测定织构衍射仪的示意图

例如对于点群为 C_{4h},C_4 和 S_4 的四方晶系,{$hk0$}晶面族的 8 个衍射面的晶面间距 d 相同,但衍射强度则分为两组:$I_{hk0}=I_{\bar{k}h0}=I_{\bar{h}\bar{k}0}=I_{k\bar{h}0}\neq I_{kh0}=I_{\bar{h}k0}=I_{\bar{k}\bar{h}0}=I_{h\bar{k}0}$. 制备织构样品,在衍射仪上调节倾斜角 χ,使大部分晶粒的($hk0$)衍射面的法线(即 z 轴)与入射线和反射线在一个平面上,调节试样入射角和相应的 2θ 使满足布拉格衍射. 转动 ϕ 角(见图 7.44),使其依次通过图 7.45 所示的{$hk0$}晶面族. 如果完全取向,则如同单晶体,获得各衍射面的强度. 如果是择优取向,则可提供完全随机粉末衍射($hk0$)重叠峰强度合理分割的依据. 但是如果粉末衍射仪不能调节倾斜角 χ 或调节倾斜角 χ 难以获得所需要的取向,则必须用三维极图法,极图的测量可参阅参考文献[137].

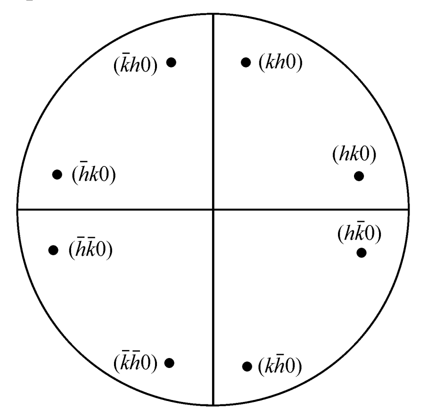


图 7.45　四方晶系($hk0$)晶面沿 z 轴投影

当用织构法测定试样的衍射强度时,收集数据的要求:①无织构标准样品的测量,以标定设备. ②测量织构试样几个单一衍射面的极图数据,用以测定晶粒的取向. ③测量几种取向样品的衍射全谱. 在 2θ 位置织构样品的衍射强度 $Y(2\theta,\chi,\phi)$

可用式(7.62)表示

$$Y(2\theta,\chi,\phi)=\sum_{H} I_H P_H(\chi,\phi) f(2\theta-2\theta_H) \tag{7.62}$$

式中总和符号 $\sum_{H}$ 是在2θ位置全部衍射强度贡献的总和,I_H为(hkl)衍射的积分强度,$f(2\theta-2\theta_H)$为峰形函数,$P_H(\chi,\phi)$是(hkl)极密度分布函数,它可从所测定的极图求得. 因此,I_H值可依据衍射全谱推导而得. 实验表明,极密度分布函数$P_H(\chi,\phi)$如果准确知道,则可以很好地分离重叠峰的各衍射线的强度值.

织构法可同样地应用于包括非等值晶面间距d,任何晶系重叠峰的各衍射线的分离和强度的确定. Wessel 等[135]成功地应用织构法测定了UTD –1 分子筛的晶体结构,UTD–1 属单斜晶系,空间群为Pc,点阵常数为$a=14.9633$Å,$b=8.4704$Å,$c=30.0098$Å,$\beta=102.667°$. 粉末衍射图谱重叠严重. 应用高强度同步辐射平行光源收集了含织构的类针状 UTD–1 晶体7 种衍射面的极图和5 个择优取向的全衍射图. 假设空间群为$P2_1/c$提取各衍射线的衍射强度,应用直接法产生E图. 随后以Pc为空间群,用里特沃尔德法修正了不对称单胞中69 个非氢原子的位置,获得了正确的不对称单胞含117 个(含48 个氢原子)原子位置,Co 复合物在14–环沟道中完全有序排列的复杂结构.

7.6.4 单晶结构分析基本原理概述[138~145]

1. 结构因数F_{hkl}与电子密度函数$\rho(xyz)$　结构因数是某一衍射方向hkl上晶胞内所有原子散射波叠加而成的合成波(见第四章§4.3.4节). F_{hkl}称为(hkl)衍射的结构因数,它的模$|F_{hkl}|$称为结构振幅. 结构因数与晶胞中的原子种类、数量和所占据的位置有关.

晶胞中有n个原子,每个原子的散射因数分别为$f_1,f_2,\cdots,f_j,\cdots,f_n$,它们与原点的周相差(称为相角)分别为$\phi_1,\phi_2,\cdots,\phi_j,\cdots,\phi_n$,则其结构因数$F_{hkl}$为:

$$F_{hkl}=f_1e^{i\phi_1}+f_2e^{i\phi_2}\cdots\cdots+f_ne^{i\phi_n}=\sum_{j=1}^{n}f_je^{i\phi_n} \tag{7.63}$$

$$F_{hkl}=|F_{hkl}|e^{i\phi_{hkl}} \tag{7.64}$$

$$|F_{hkl}|=\frac{\text{晶胞内所有原子在 }hkl\text{ 方向散射波的振幅}}{\text{一个电子在同一方向散射波的振幅}}$$

$$\phi_{hkl}=2\pi(hx+ky+lz)$$

晶胞中原子的位置可以用电子密度分布函数$\rho(xyz)$来表示,它表示晶胞中距离原点的分数坐标为(xyz)处的电子密度,即该处单位体积内的电子数. 电子密度分布函数$\rho(xyz)$中电子密度极大值的位置,即为原子的中心位置,原子序愈大的原子由于核外电子数愈多,其电子密度也愈大. $\rho(xyz)$是由全部衍射hkl的结构因数F_{hkl}通过傅里叶加和得到的,即电子密度函数的傅里叶变换是结构因数,结构因数

的傅里叶反变换是电子密度函数. 对于整个晶胞,它们的关系可写成:

$$\rho(xyz) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}(hx+ky+lz)} \tag{7.65}$$

$$F_{hkl} = V \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz)\ \mathrm{e}^{2\pi\mathrm{i}(hx+ky+lz)} \mathrm{d}V \tag{7.66}$$

(1) 电子密度分布函数 $\rho(xyz)$ 的性质

(i) 当晶体具有对称中心,并把原点定在对称中心时,在这种情况下,由于 ϕ_{hkl} 只可能是 0 或 π,则结构因数 F_{hkl} 和电子密度分布函数 $\rho(xyz)$ 分别为

$$F_{hkl} = \pm |F_{hkl}| \tag{7.67}$$

$$\rho(xyz) = V^{-1} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \cos 2\pi(hx + ky + lz) \tag{7.68}$$

(ii) 当衍射指数 h,k,l 都为 0 时,其结构因数 $F_{(000)}$ 为整个晶胞中所含的电子数目,它对各处的贡献都是相同的,各处电子密度是各项电子密度的叠加,因此电子密度分布函数本应都是正值. 但实际上 $F_{(000)}$ 的数据收集不到,在级数求和时,就缺少了 $F_{(000)}$ 项,使得基线往上移动,因而电子密度分布函数 $\rho(xyz)$ 可能出现负值,如要真正求得某一位置单位体积的电子密度 $e/\text{Å}^3$ 时,则需要加上 $F_{(000)}$ 项的作用.

(iii) 当用傅里叶级数求和来恢复一个周期函数时,级数的项数应该是无穷多的,在推导电子密度分布函数时,h,k,l 是从 $-\infty$ 到 $+\infty$ 取值. 但在实际实验工作中,所收集的衍射数据总是有限的. h,k,l 收集的范围与晶体晶胞的大小,以及所使用 X 射线辐射的波长有关.

由于用有限的 h,k,l 数据进行加和,同时实验数据还可能存在误差,因此所得出的电子密度分布函数只能是近似的. 这种由于 h,k,l 取值数目有限,而使级数中断所带来的影响,称为级数的断尾效应. 断尾效应将可能导致电子密度弥散、峰加宽、相互靠近原子的电子密度分布函数连在一起,不易分辨,甚至出现不正常的“鬼峰”.

(2) 电子密度分布函数截面图. 根据三维结构因数进行傅里叶反变换所得到是三维空间的电子密度分布函数,三维图像在二维平面上不易于观察. 通常将三维电子密度函数取出某些截面进行计算,即将 x,y,z 中的某一个定为常数,计算二维截面的电子密度分布函数,即称为二维截面图.

例如在 z 轴取一定的间隔,计算一系列 $\rho(xyz_n)$,z_n 为定值,则

$$\begin{aligned} \rho(x,y,z_1) &= V^{-1} \sum_h \sum_k \Big[\sum_l F_{hkl} \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}lz_1} \Big] \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}(hx+ky)} \\ \rho(x,y,z_n) &= V^{-1} \sum_h \sum_k \Big[\sum_l F_{hkl} \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}lz_n} \Big] \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}(hx+ky)} \end{aligned} \tag{7.69}$$

计算先对 l 加和,后再对 h,k 进行加和. 根据晶体结构的实际情况,一般取垂直于最短轴平面,间隔的大小取值取决于晶胞参数的大小和晶体的复杂程度而定.

(3) 电子密度分布函数的投影. 对于某一轴长比较短的简单晶体结构,其电子密度分布函数也可只计算沿这一方向的投影,假设电子密度 $\rho(xyz)$ 沿 z 轴投影到 x-y 平面上,晶胞在此投影面上的面积为 S_{ab},则电子密度分布函数 $\rho(xy)$ 为:

$$\rho(xy) = S_{ab}^{-1} \sum_h \sum_k F_{hk0} \mathrm{e}^{-2\pi\mathrm{i}(hx+ky)} \tag{7.70}$$

计算电子密度分布函数,必须知道结构因数,但通过实验测得的是结构振幅 $|F|$,计算相角需要原子坐标,解决相角问题是测定电子密度分布函数的关键. 因此单晶结构分析方法测定晶体结构,实质上就是测定相角的方法,目前单晶结构分析方法中比较通用的方法有帕特森法和直接法.

2. 帕特森函数法　由衍射强度数据推算得的是结构振幅 $|F_{hkl}|^2$,对结构振幅 $|F_{hkl}|^2$ 的数值作傅里叶反变换,可求出原子向量分布函数,称为帕特森函数,用 $P(uvw)$ 表示

$$P(uvw) = V_0^{-1} \sum \sum_{-\infty}^{\infty} \sum |F_{hkl}|^2 \exp[-2\pi\mathrm{i}(hu + kv + lw)] \tag{7.71}$$

式(7.71)的含义是指晶胞中 (x,y,z) 的电子密度 $\rho(xyz)$ 和 $(x+u, y+v, z+w)$ 处的电子密度 $\rho(x+u, y+v, z+w)$ 的卷积:

$$P(uvw) = \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \rho(xyz) \cdot \rho(x+u, y+v, z+w) V\mathrm{d}V \tag{7.72}$$

$P(uvw)$ 表示在周期分数坐标 u, v, w 处的函数值,它代表了晶胞三个轴向坐标差为 u,v,w 的两点电子密度乘积加和的平均值,它所反映的是晶体结构中每一对原子间的向量峰,峰的位置表示每对原子在空间的相对位置,峰的高度与其相联系的两个原子的电子数的乘积成正比,因此帕特森函数为测定晶体结构提供了重要的信息.

如果晶胞中有 n 个原子,在电子密度分布函数图上就有 n 个极大值,但与其相应的,在帕特森函数中,除了在原点处,相互叠加形成一个大的向量峰(原点峰)外,非原点峰的理论数目应为 $n(n-1)$ 个,但是由于在三维向量空间,峰的数目很多,可能出现重叠,而使实际衍射峰的数目减少,晶体的对称性愈高,向量峰的重叠愈多,实际衍射峰的数目就愈少.

在帕特森函数中,按峰的形成可以分为两类:一类是同一套等效点系联系起来的原子所形成的峰,称为 Harker 峰,另一类是非同一套等效点系原子间所形成的峰,称为非 Harker 峰.

如果所要测定结构的晶体是由原子序相近的原子所组成,包括在一个不对称单位含有多个重原子,其向量彼此会有很多重叠,峰的高度相近,不易辨认,给结构分析工作和原子位置的确定带来困难.

帕特森函数法比较适用于含有少量重原子,以及次重原子和相对轻的原子的晶体的结构分析,重原子法是利用帕特森函数法测定晶体结构最广泛的方法,一般

步骤可归纳为：

(1) 根据晶体所属的空间群和单胞中各类原子的数目和晶体的性质,判断晶体中各原子可能占据的等效点系.

(2) 了解处于同一套等效点系上原子分布的特点及相应的向量峰分布的特点及可能的位置.

(3) 对含有重原子的晶体,分析重原子可能的等效点系及它们形成的 Harker 峰,从而推导出其坐标,如果在不对称区域内含有 1 个以上的重原子,在分析重原子向量时,还应该充分考虑非 Harker 峰.

(4) 在重原子位置被确定后,进而根据帕特森函数中等强度的非 Harker 峰和强度较弱的 Harker 峰,分析它们可能属于的重 - 轻原子间和轻 - 轻原子间的向量峰,从而确定其他原子所占据的等效点系.

(5) 在用重原子法得到某个重原子的位置之后,也可根据这个重原子的坐标信息进行帕特森函数的一系列平移和重叠操作,以便求出其他重原子及轻原子的位置. 常用的方法有最小函数法、加权函数法、乘积函数法等. 也可以根据重原子法求出的重原子坐标,通过电子密度函数分布的傅里叶合成和差值傅里叶变换求出其他原子的位置.

3. 直接法　直接法是晶体结构分析中常用的、有效的一种方法,它不求助于结构化学信息,而是通过数学统计的方法和对比方法直接从观察到的结构振幅推导出结构因数相角的方法. 直接法的产生和发展是基于这样一种认识:即虽然实验测量的数据只是衍射强度,但在结构因数之间,以及结构因数相角和结构振幅之间应存在着一定的关系. 因此,相角信息包含在实验测得的大量的衍射强度数据之中,分析衍射强度数据可以获得相角.

直接法推导的主要依据如下：

(1) 在一个晶体结构中,任一位置的电子密度都应是正值,即不会小于零. 推演出表示结构因数之间相互关系的一系列不等式.

(2) 所收集的衍射强度数据,要大大地超过晶胞中待测的原子坐标参数,而且原子位置和结构因数都呈现统计分布,可采用概率论推导各个衍射的相角.

(3) 显示原子的那部分电子密度具有球形对称,且电子主要处于原子核周围很小的范围内.

(i) 归一化结构因数. 直接法中使用归一化结构因数 E_{H} 代替结构因数 F_{H}, E_{H} 的定义如下：

$$E_{\mathrm{H}} = F_{\mathrm{H}} \Big/ \sqrt{\varepsilon \sum_{j=1}^{N} f_j^2} \tag{7.73}$$

$$| E_{\mathrm{H}} |^2 = | F_{\mathrm{H}} |^2 \Big/ \varepsilon \sum_{j=1}^{N} f_j^2 \tag{7.74}$$

其中 ε 为与晶体对称性有关的整数,因此,归一化结构因数等于单位结构因数乘上一个标度因子. 对于各点群中各类型衍射的 ε 值见表 7.30.

E_{H}替代 F_{H}的结果,将正空间的真实结构中的球原子模型变成点原子模型,消除了倒易空间中$|F_{\mathrm{H}}|$随 $\sin\theta/\lambda$ 而下降的因素,统一不同结构因数之间的差异,便于数学计算. E 值的分布不依赖于晶胞的大小和内容,而与结构中的中心对称性有关. 具有中心对称结构和非中心对称结构的归一化结构因数的威尔森分布分别见式(7.75)和式(7.76),它们的平均值见表 7.31.

中心对称

$$P(E) \approx \sqrt{\frac{\pi}{2}}\exp(E^2/2) \tag{7.75}$$

非中心对称

$$P(E) \approx 2|E|\exp(-|E|^2) \tag{7.76}$$

表 7.30　不同点群初基晶胞的 ε 值[146]

(i)三斜晶系,单斜晶系,正交晶系

点群	M	(hkl)	$(0kl)$	$(h0l)$	$(hk0)$	$(h00)$	$(0k0)$	$(00l)$
1	1	1	1	1	1	1	1	1
$\bar{1}$	2	1	1	1	1	1	1	1
2*	2	1	1	1	1	1	2	1
m*	2	1	1	2	1	2	1	2
$2/m$*	4	1	1	2	1	2	2	2
222	4	1	1	1	1	2	2	2
$mm2$†	4	1	2	2	1	2	2	4
mmm	8	1	2	2	2	4	4	4

* y 为唯一轴　　†z 为唯一轴

(ii)四方晶系

点群	M	(hkl)	$(h0l)$ $(0kl)$	$(h\bar{h}l)$ (hhl)	$(hk0)$	$(h\bar{h}0)$ $(hh0)$	$(h00)$ $(0k0)$	$(00l)$
4	4	1	1	1	1	1	1	4
$\bar{4}$	4	1	1	1	1	1	1	2
$4/m$	8	1	1	1	2	2	2	4
422	8	1	1	1	1	2	2	4
$4mm$	8	1	2	2	1	2	2	8
$\bar{4}2m$	8	1	1	2	1	2	2	4
$\bar{4}m2$	8	1	2	1	1	2	2	4
$4/mmm$	16	1	2	2	2	4	4	8

续表

(iii)三角和六角晶系

(a)六角晶胞

点群	M	(hkl)	$(hk0)$	(hhl), $(h,2\bar{h},l)$ $(2h,\bar{h},l)$	$(hh0)$, $(h,2\bar{h},0)$ $(2h,\bar{h},0)$	$(h0l)$, $(0kl)$ $(h\bar{h}l)$	$(h00)$, $(0k0)$ $(h\bar{h}0)$	$(00l)$
3	3	1	1	1	1	1	1	3
$\bar{3}$	6	1	1	1	1	1	1	3
312	6	1	1	1	1	1	2	3
321	6	1	1	1	2	1	1	3
$31m$	6	1	1	2	2	1	1	6
$3m1$	6	1	1	1	1	2	2	6
$\bar{3}1m$	12	1	1	2	2	1	2	6
$\bar{3}m1$	12	1	1	1	2	2	2	6
6	6	1	1	1	1	1	1	6
$\bar{6}$	6	1	2	1	2	1	2	3
$6/m$	12	1	2	1	2	1	2	6
622	12	1	1	1	2	1	2	6
$6mm$	12	1	1	2	2	2	2	12
$\bar{6}m2$	12	1	2	1	2	2	4	6
$\bar{6}2m$	12	1	2	2	4	1	2	6
$6/mmm$	24	1	2	2	4	2	4	12

(b)初基菱形晶胞

点群	M	(hkl) $(0kl),(h0l),(hk0)$ $(h\bar{h}l),(hk\bar{h}),(h\bar{l}l)$	$(hhl),(hkh),(hll)$ $(hh0),(h0h),(0ll)$ $(\bar{h}hh),(h\bar{h}h),(hh\bar{h})$ $(h00),(0k0),(00l)$	$(h\bar{h}0)$ $(h0\bar{h})$ $(0\bar{l}l)$	(hhh)
3	3	1	1	1	3
$\bar{3}$	6	1	1	1	3
32	6	1	1	2	3
$3m$	6	1	2	1	6
$\bar{3}m$	12	1	2	2	6

(iv)立方晶系

点群	M	(hkl)	$(hhl),(h\bar{h}l)$ $(hkh),(hk\bar{h})$ $(hll),(h\bar{l}l)$	$(hhh),(\bar{h}hh)$ $(h\bar{h}h),(hh\bar{h})$	$(0kl)$ $(h0l)$ $(hk0)$	$(hh0),(h\bar{h}0)$ $(h0h),(h0\bar{h})$ $(0ll),(0\bar{l}l)$	$(h00)$ $(0k0)$ $(00l)$
23	12	1	1	3	1	1	2
$m3$	24	1	1	3	2	2	4
432	24	1	1	3	1	2	4
$\bar{4}3m$	24	1	2	6	1	2	4
$m3m$	48	1	2	6	2	4	8

注:M 为点群的秩

对于非初基晶胞,必须乘上晶胞的阵点数,体心和基面心为2,六角-菱形晶胞为3,面心晶胞为4.

表 7.31　中心对称和非中心对称威尔森分布的平均理论值

平均项目	中心对称	非中心对称
$\langle \lvert E_H \rvert^2 \rangle$	1.00	1.00
$\langle \lvert E_{\mathrm{H}} \rvert \rangle$	0.798	0.886
$\langle \lvert E_{\mathrm{H}}^2 - 1 \rvert \rangle$	0.968	0.736

用 E_{H} 作傅里叶反变换计算得的 $\rho_E(xyz)$ 图，称为 E 图：

$$\rho_E(xyz) = V^{-1}\sum_{h=-\infty}^{+\infty}\sum_{k=-\infty}^{+\infty}\sum_{l=-\infty}^{+\infty}E_{hkl}\exp - 2\pi\mathrm{i}(hx + ky + lz) \tag{7.77}$$

(ii)结构因数相角信息的不等式与 $\sum 1$ 关系. 结构因数之间存在着不等式关系，利用这些不等式关系可以推导出有关结构因数的相角信息. 根据柯西不等式，对于单位结构因数 U，可以推导出衍射指数 H(表示 hkl)与 2H 单位结构因数 U 之间的关系.

$$\lvert U_{\mathrm{H}} \rvert^2 \leqslant (1 + U_{2\mathrm{H}})$$

$$U_{2\mathrm{H}} \geqslant 2U_{\mathrm{H}}^2 - 1 \tag{7.78}$$

从式(7.78)可以看出，当单位结构振幅 $\lvert U_{\mathrm{H}} \rvert$ 和 $\lvert U_{2\mathrm{H}} \rvert$ 都是足够大时，可以从 $\lvert U_{\mathrm{H}} \rvert$ 的符号推导出 $\lvert U_{2\mathrm{H}} \rvert$ 的符号，或从 $\lvert U_{2\mathrm{H}} \rvert$ 推导出 $\lvert U_{\mathrm{H}} \rvert$ 的符号.

利用两个衍射面单位结构因数的和或差，还可以推导出另一种不等式，以 S_{H} 表示 U_{H} 的符号.

$$(\lvert U_{\mathrm{H}} \rvert + \lvert U_{\mathrm{H'}} \rvert)^2 \leqslant (1 + S_{\mathrm{H}}S_{\mathrm{H'}}U_{\mathrm{H+H'}})(1 + S_{\mathrm{H}}S_{\mathrm{H'}}U_{\mathrm{H-H'}})$$

或

$$(\lvert U_{\mathrm{H}} \rvert + \lvert U_{\mathrm{H'}} \rvert)^2 \leqslant (1 + S_{\mathrm{H}}S_{\mathrm{H'}}S_{\mathrm{H+H'}}\lvert U_{\mathrm{H+H'}} \rvert)(1 + S_{\mathrm{H}}S_{\mathrm{H'}}S_{\mathrm{H+H'}}\lvert U_{\mathrm{H-H'}} \rvert) \tag{7.79}$$

式(7.79)表明，如果 U_{H} 和 $U_{\mathrm{H'}}$ 都足够大，则符号三重积 $S_{\mathrm{H}}S_{\mathrm{H'}}S_{\mathrm{H+H'}}$ 及 $S_{\mathrm{H}}S_{\mathrm{H'}}S_{\mathrm{H-H'}}$ 为正，三重积为正的关系式为：

$$S_{\mathrm{H}}S_{\mathrm{H'}}S_{\mathrm{H+H'}} = 1 \tag{7.80}$$

$$S_{\mathrm{H}}S_{\mathrm{H'}}S_{\mathrm{H-H'}} = 1 \tag{7.81}$$

式(7.80)和(7.81)分别为两个衍射指数相加或相减为第三个衍射指数时，它们的结构因数之间的符号关系. 即当知道两个衍射指数的符号时，第三个衍射指数的符号就可以被推导出来. 见表 7.32 所示的例子.

表 7.32　S_{H} 和 $S_{\mathrm{H'}}$ 衍射指数与 $S_{\mathrm{H+H'}}$ 和 $S_{\mathrm{H-H'}}$ 衍射指数的符号关系

S_{H}	$S_{\mathrm{H'}}$	$S_{\mathrm{H+H'}}$	$S_{\mathrm{H-H'}}$
(202)	(110)	(312)	$(1\bar{1}2)$
+	+	+	+
+	−	−	−
−	+	−	−
−	−	+	+

(iii) Sayre 等式与 $\sum 2$ 关系. 根据不等式,必须$|U|$值足够大时,式(7.80)和式(7.81)才能成立,Sayre 等人提出,即使$|U|$值比不等式(7.79)所要求的小时,关系式(7.80)和式(7.81)仍然成立,并提出下式(7.82).

$$F_{\mathrm{H}} = \frac{C_{\mathrm{H}}}{V} \sum F_{\mathrm{H}'} F_{\mathrm{H}-\mathrm{H}'} \tag{7.82}$$

式(7.82)中的 C_{H} 是一个标度因子,V 为晶胞体积. 式(7.82)表明任何一个结构因数 F_{hkl} 都可以从许多衍射指数之和为 hkl 的各对衍射的乘积加和而得到. 例如 F_{123} 可以从 F_{232} 和 $F_{\bar{1}\bar{1}1}$, F_{264} 和 $F_{\bar{1}\bar{4}\bar{1}}$,以及 F_{325} 和 $F_{\bar{2}0\bar{2}}$ 等求得.

凡是两个衍射指数相加(或相减)为第三指数时,结构因数之间的符号关系为:

$$S(F_{\mathrm{H}})S(F_{\mathrm{H}'}) \approx S(F_{\mathrm{H}+\mathrm{H}'}) \text{或} S(F_{\mathrm{H}-\mathrm{H}'}) \tag{7.83}$$

在实际应用中通常用 E 代替 F,式(7.84)就是直接法中广泛应用的 $\sum 2$ 关系.

$$S(E_{\mathrm{H}})S(E_{\mathrm{H}'}) \approx S(E_{\mathrm{H}+\mathrm{H}'}) \text{或} S(E_{\mathrm{H}-\mathrm{H}'}) \tag{7.84}$$

式(7.83)和式(7.84)中的≈符号,表示 $\sum 2$ 关系式的正确程度有一个概率问题. 例如对于中心对称的晶体,当 E 值很好满足时,判断 E_{H} 为"+"的概率为:

$$P_{+} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2}\tanh\left\{ \delta_3 \delta_2^{-3/2} \, |E_{\mathrm{H}}| \sum_{j=1}^{r} |E_{\mathrm{H}'} E_{\mathrm{H}+\mathrm{H}'}| \right\} \tag{7.85}$$

式中 $\tanh$ 为双曲正切函数,$\delta_n = \sum_{j=1}^{N} Z_j^n$,$Z$ 为原子序数,$\delta_3/\delta_2^{3/2} = 1/\sqrt{N}$,$r$ 为三重积的个数,N 为晶胞中的原子数目.

(iv) 用直接法解晶体结构的步骤.

(a) 从分峰后的粉末衍射数据中计算各衍射线(hkl)的归一化结构因子$|E_{\mathrm{H}}|$.

(b) 计算$\langle |E_{\mathrm{H}}|^2 \rangle$, $\langle |E_{\mathrm{H}}| \rangle$和$\langle |E_{\mathrm{H}}^2 - 1| \rangle$等数值,与威尔森分布(表 7.31)比较,判断晶体是否具有对称中心,从 X 射线衍射群结果确定晶体的空间群.

(c) 将$|E_{\mathrm{H}}|$值按照大小的顺序排列,挑选$|E_{\mathrm{H}}|$值较大的衍射,一般约取 15% 的衍射,其中包括表 7.33 所列的 8 种不同晶面指数类型. 在一般情况下,$|E_{\mathrm{H}}| > 1.2 \sim 1.6$.

(d) 用挑选的强反射的$|E_{\mathrm{H}}|$,建立 $\sum 1$ 和 $\sum 2$ 关系:$S(E_{\mathrm{H}}) \approx S\sum_{\mathrm{H}'}(E_{\mathrm{H}'}E_{\mathrm{H}-\mathrm{H}'})$,在建立 $\sum$ 关系时,要将独立衍射翻成全球数据,将 $\sum 2$ 关系式扩展,进而可得到更多的衍射符号.

(e) 选择$|E_{\mathrm{H}}|$值大,衍射指数类型最好奇(o)和偶(e)数都有的作为起始套衍射. 选取相互独立的 3 条衍射(即任 2 条指数相加或相减得不出第 3 条),赋予正、负号,用以确立中心对称晶体原点的位置. 如果晶体是非中心对称结构,则还需对其对映体作出选择. 可通过固定一个位相的符号来任意选择对映体.

表 7.33 列出的是具有对称中心晶体,原点坐标改变时,其不同奇偶数组合的晶面指数的 $|E_H|$ 符号的变化,例如面指数为(ooe)的符号为“+”,(oee)的符号也为“+”,(eeo)的符号为“−”时,从表 7.33 可知,晶体的原点坐标为 $\left(00\ \frac{1}{2}\right)$.

表 7.33　不同晶面指数衍射晶体原点位置不同时的符号

(hkl)	中心对称晶体的原点坐标							
	(0 0 0)	$\left(\frac{1}{2}\ 0\ 0\right)$	$\left(0\ \frac{1}{2}\ 0\right)$	$\left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right)$	$\left(0\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{2}\right)$	$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0\right)$	$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$
(eee)	+	+	+	+	+	+	+	+
(oee)	+	−	+	+	+	−	−	−
(eoe)	+	+	−	+	−	+	−	−
(eeo)	+	+	+	−	−	−	+	−
(eoo)	+	+	−	−	+	−	−	+
(oeo)	+	−	+	−	−	+	−	+
(ooe)	+	−	−	+	−	−	+	+
(ooo)	+	−	−	−	+	+	+	−

(f) 扩充相角. 根据原点及起始套(非中心对称包括对映体)的相角,运用 $\sum 2$ 关系,推导出 $|E_H|$ 值大的衍射的相角. 同一衍射的相角可由不同的 $\sum 2$ 关系得出,直至全部 $|E_H|$ 值大的衍射的相角都被推导出为止,并自恰程度要高.

(g) 计算 E 图. 对各种起始套的相角,进行相角扩充,求出 $|E_H|$ 大的所有衍射的相角,根据判据,从多套解中选取最佳的一套扩充 $|E_H|$ 值的相角,根据式(7.77)计算 E_H 值的电子密度图,即 E 图.

E 图能近似地反映出晶胞中原子的分布,但由于 E 图所用的数据有限,一般只约占全部衍射数据 15% 左右. 傅里叶级数不连续,有断尾效应,在 E 图上往往会出现“鬼峰”,同时在 E 图上反映的是点原子的峰值,其相对高度不能确切地反映原子的电子数目,需根据键长和键角等晶体的结构化学知识,判断原子序相近原子的占位. 从 E 图所得到的晶体的粗略结构,可通过里特沃尔德全谱拟合法加以修正.

直接法测定晶体结构,只利用少而精的数据反映出结构的轮廓和概貌,使计算量大大减少. 多数粉末衍射数据的衍射峰严重重叠,且高角度衍射强度衰减很快,特别是对于大晶胞的低级晶系尤为严重. 当重叠衍射峰的间距与测量的步长接近时,分峰结果有较大误差,针对这个问题 Le Bail 等人[147]提出对粉末衍射的分峰数据依据“非重叠原则”进行处理的方法. 所谓“非重叠原则”是指重叠衍射峰的峰位之差大于步长的数目,用 n 来表示,通常 n 可取 0,1,2,3,…,n 值愈大,衍射峰的数目可能愈少,但数据的准确度愈高. 由于直接法所需要的是数量少,但准确度高的衍射,应用 n 大的衍射线,通常可以获得满意的结果.

4. 傅里叶合成与差值傅里叶变换　根据帕特森法或直接法结构分析结果,所

得的电子密度分布图 ρ(*xyz*)或 ρ_E(*xyz*),由于粉末衍射数据少,且重叠峰分离后的 |*F*|值准确度较差,因而所确定的原子位置,只有原子序高的原子,比较可靠. 对于较小的峰,确定其所对应的原子时要慎重,因为峰值很小的峰可能是“鬼峰”. 并不表示该位置存在有原子. 比较可靠的做法是在第一步只确定一些重原子的位置,至于能够确定多少个原子,则取决于高准确度|*F*|的数目. 尔后再用傅里叶合成和差值傅里叶变换来确定其他轻原子的位置.

根据结构初步分析所得到的相角和结构振幅|*F*|值,原则上可用傅里叶合成法求解晶体结构. 但由于粉末衍射数据的准确性和完备性不够,可能经过多次循环之后,获得稳定的电子密度图,但仍未能获得满意的结果. 在这种情况下,一般必须采用差值傅里叶变换法. 差值傅里叶变换法是采用由计算所得的相角,以及观察的结构振幅|F_0|和计算的结构振幅|F_c|的差值,作为模所进行的模的傅里叶合成. 由于取差值,计算与观察的结构振幅傅里叶合成的级数断尾效应,趋于相互抵消. 因此傅里叶差值合成可发现失落的轻原子和原子位置的微小偏差,以及修正热运动参数.

7.6.5　晶体结构测定程序

根据粉末衍射数据,应用单晶结构分析从头算方法测定新物相的晶体结构,其基本原理已在上几节进行了简单的介绍,测定晶体结构的实际工作是通过计算机程序完成. 目前已有多种重叠峰的分离程序,例如 Jansen 等[120]对 Pawley 迭代法进行改进的 LSQPROF 分峰程序,ALLHKL 和 FULLPROF 分峰程序[101,116],EXTRA 分峰程序[115]等,以及用直接法解结构的程序,例如 MULTAN – 84 程序[148],SHELXS – 86 程序[149],SHELX – 90 程序,SHELXL – 93 程序[168],MITHRIL 程序[104],SAPI 程序[150],SIMPEL 程序[151],CRUNCH 程序[152]等,这些直接法计算机程序虽都是用于单晶结构分析,但它们对于粉末衍射数据也同样适用. 此外,近年来还专门编制了一些用于粉末衍射数据结构分析的计算机程序,例如 SIRPOW – 92 程序[130],DIRDIF – 99 程序[153],ENDEAVOUR 程序[154],CSD 程序[155]等.

鉴于根据粉末衍射数据,测定晶体结构在材料科学及固体物理研究方面的重要性,Altomare 等编写了重叠峰分离和直接法测定晶体结构以及里特沃尔德法晶体结构修正为一整体的 EXPO 程序[156],并可免费提供非盈利的科研机构. 网址为 http://www. ba. cnr. it/IRMEC/Sir Ware. html. EXPO 程序实质上是由 EXTRA 分峰程序[115]和 SIRPOW – 92 粉末衍射直接法程序[130]两部分所组成.

用 Le Bail 算法[102]编写的重叠峰分离 EXTRA 程序包的输出,直接输入 SIRPOW – 92程序包给使用者提供了方便,分离重叠峰技术的近期进展表明,在调整相角过程的不同阶段,可以得到赝平移对称[157],择优取向[158],通过应用三重积结构不变量的电子密度可靠性[159],帕特森函数的正确性[160]和利用部分结构[161]

等结构信息,应用这些信息使粉末衍射重叠峰进一步精确分离,由 SIRPOW－92 程序包获得的这些信息在 EXTRA 程序包中多次循环以获得比较准确的衍射强度值. 这些强度而后再输入 SIRPOW-92 程序包,求解晶体结构. 上述过程的多次循环,将给使用者带来困难. 为方便使用者,EXPO 程序包附加了编码把 EXTRA 程序包与 SIRPOW-92 程序结合为一个程序包. 图 7.46 是 EXPO 程序的流程图.

EXPO 程序包为使用者提供了如下方便:

(1) 描绘截面电子密度图,以供使用者直接观察密度图.

(2) 晶体结构可用配位多面体表示,在适当原子间距范围内与配位多面体顶点相关的原子可以通过图示界面增加或删除.

(3) 当结构模型不完全和/或最小二乘方法修正不满意时,可以自动开启里特沃尔德法修正,这个过程包括峰形和晶胞参数(初始值取自 EXTRA程序)和结构参数(初始值取自 SIRPOW-92 程序)的修正. 该程序可以进行 20 个循环以优化模型,图示菜单可供使用者改变修正步骤,循环数次,选择修正参数或停止在某一循环.

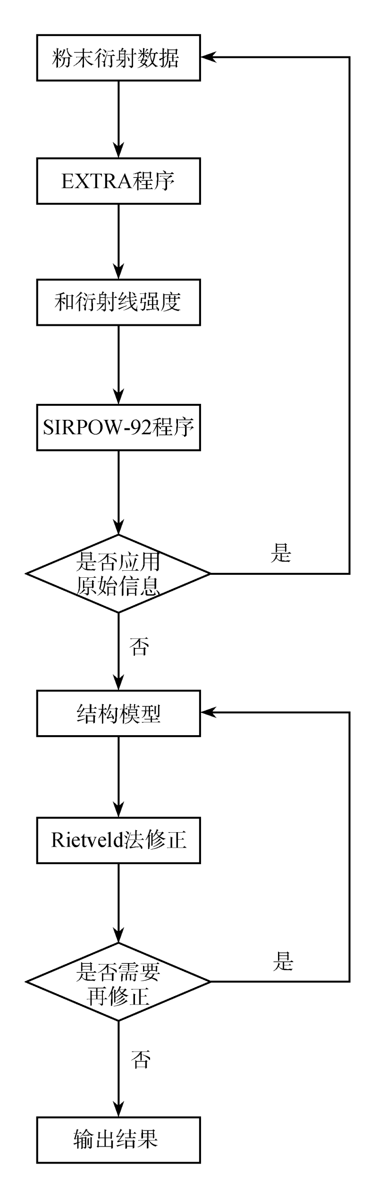


图 7.46　测定晶体结构的 EXPO 程序包流程图

7.6.6　应用实例

本节主要介绍国外应用粉末衍射数据从头算法测定晶体结构的实例,实例包括应用不同的辐射源收集数据,不同的途径分析晶体结构以及国内在这方面的研究工作概况.

1. 用普通实验室衍射仪,X 射线同步辐射和中子衍射相结合测定 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 的晶体结构[108]

$La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 是迄今为止, 所用粉末衍射数据测定的最复杂的一个化合物的晶体结构,该化合物属单斜晶系,空间群为 Cc,点阵常数 a = 22.5655(3)Å,b = 10.9863(2)Å,c = 9.7189(1)Å,β = 98.569(2)°,单胞体积 V = 2382.53Å^3,每单胞含化合式单位为 4,不对称单胞中含有 60 个原子,需要测定的原子位置参数为 180 个.

实验室粉末衍射仪收集了粉末衍射图谱,经指标化,消光规律:对于(hkl),

$h+k=2n+1$和$(h0l)$, $l=2n+1$ 的衍射线不出现,可能的空间群为 $C2/c$ 或 Cc. 并测定了点阵常数和每单胞的化合式单位数.

在室温用 X 射线同步辐射源进一步收集 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 的粉末衍射数据,用 Si(111)单色器,辐射波长为 1.0000(2)Å,收集的角度范围为 $2\theta=6°\sim70°$. 在晶体结构未知的情况下,用 Le Bail 拟合法[102]分离重叠峰,提取 1902 个结构振幅 $|F|$,拟合剩余方差因子 $R_P=7.96\%$ 和 $R_{WP}=14.45\%$,将$|F|$输入直接法 MULTAN-84 程序包[148]. 用空间群 $C2/c$,得不到化学上合理的解,所以 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 的空间群应为 Cc. 由 205 个最大的$|E|$值估算相角,并用 1977 个三重积关系进行修正. 在$|E|$图上出现 5 个强峰,根据其强度,其中 3 个最强者假设为 La,另外两个为 Ti 原子,随后差值傅里叶合成可发现 9 个金属原子(先假定是 Al)和 27 个氧原子. 到此为止,无法再用傅里叶合成确定其他原子.

为了寻找其他原子,又用同一试样收集了中子粉末衍射数据,所用波长为 1.539(1)Å,Cu(311)单色器. 发散光栏,散射光栏和接收光栏分别为 15′,20′和 7′,角度收集范围为 $2\theta=20°\sim140°$. 将已确定的原子输入里特沃尔德法程序进行修正,同时获得了一套新的$|F|$值,利用差值傅里叶变换,确定了其他 10 个氧原子和 7 个 Al 原子. 仔细检查结构模型,发现用同步辐射数据确定的 9 个 Al 原子中,其中 1 个 Al 原子应为 Ti 原子. 随后经差值傅里叶合成找到最后两个 Ti 原子的位置.

为了提高衍射线的分辨率和里特沃尔德全谱拟合修正结构的精确度,又用 Si(531)为单色器,波长为 1.589Å 中子衍射收集 2θ 为 $10°\sim160°$的衍射数据. 将全部初步原子的位置输入里特沃尔德法程序,进行精修(包括点阵常数),所得结果见表 7.34, $R_P=6.68\%$, $R_{WP}=8.79\%$,各向等性热参数 $U_{iso}=B_{iso}/8\pi^2$(B_{iso}为各向等性温度因数). 图 7.47 是 $La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$ 晶体结构沿 z 轴的投影图.

表 7.34　$La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$晶体结构的原子参数和各向等性热参数

原　子	x	y	z	$U_{ISO}/Å^2$
La(1)	0.47900	0.6268(23)	0.41200	0.013(2)
La(2)	0.3586(10)	0.6324(22)	0.0470(28)	0.013(2)
La(3)	0.7716(12)	0.1156(21)	0.6723(35)	0.013(2)
Ti(1)	0.5130(18)	0.882(4)	0.632(4)	0.020(3)
Ti(2)	0.4221(26)	0.395(5)	0.254(6)	0.020(3)
Ti(3)	0.3075(29)	0.647(7)	0.341(7)	0.020(3)
Ti(4)	0.128(4)	0.745(8)	0.366(7)	0.020(3)
Ti(5)	0.6293(34)	0.982(7)	0.863(8)	0.020(3)
Al(1)	0.6170(21)	0.900(4)	0.623(5)	0.007(1)
Al(2)	0.0279(19)	0.7630(30)	0.327(4)	0.007(1)
Al(3)	0.3840(17)	0.875(4)	0.378(4)	0.007(1)
Al(4)	0.4193(19)	0.8979(34)	0.690(4)	0.007(1)
Al(5)	0.3305(17)	1.010(4)	0.615(4)	0.007(1)

续表

原子	x	y	z	$U_{ISO}/Å^2$
Al(6)	0.5266(24)	0.989(5)	0.837(5)	0.007(1)
Al(7)	0.4490(15)	0.882(4)	0.059(4)	0.007(1)
Al(8)	0.1957(18)	0.121(5)	0.151(5)	0.007(1)
Al(9)	0.2274(16)	0.7563(29)	0.060(4)	0.007(1)
Al(10)	0.0282(17)	0.111(4)	0.077(4)	0.007(1)
Al(11)	0.3123(18)	0.1349(35)	0.341(4)	0.007(1)
Al(12)	0.1935(16)	0.0233(31)	0.404(4)	0.007(1)
Al(13)	0.1226(17)	0.3642(33)	0.140(4)	0.007(1)
Al(14)	0.1003(15)	0.8571(28)	0.103(4)	0.007(1)
Al(15)	0.1203(25)	0.245(6)	0.343(6)	0.007(1)
O(1)	0.4703(16)	0.9932(26)	0.663(4)	0.008(1)
O(2)	0.4611(12)	0.8768(28)	0.4016(32)	0.008(1)
O(3)	0.5702(12)	0.8801(20)	0.7634(30)	0.008(1)
O(4)	0.5661(15)	1.0011(26)	0.522(4)	0.008(1)
O(5)	0.5669(15)	0.7495(22)	0.5275(33)	0.008(1)
O(6)	0.4748(17)	0.7534(27)	0.665(4)	0.008(1)
O(7)	0.3643(12)	−0.0067(28)	0.2685(33)	0.008(1)
O(8)	0.4678(12)	0.3613(23)	0.4070(32)	0.008(1)
O(9)	0.3737(13)	0.4985(23)	−0.2013(29)	0.008(1)
O(10)	0.3698(15)	0.6337(27)	0.544(4)	0.008(1)
O(11)	0.3736(15)	0.2338(27)	0.2960(34)	0.008(1)
O(12)	0.4737(14)	0.5030(22)	0.1533(33)	0.008(1)
O(13)	0.3740(14)	0.8809(25)	0.5412(30)	0.008(1)
O(14)	0.3703(12)	0.7467(21)	0.2733(28)	0.008(1)
O(15)	0.3681(16)	0.8666(25)	0.0115(33)	0.008(1)
O(16)	0.4708(14)	0.8748(25)	−0.1120(35)	0.008(1)
O(17)	0.4708(15)	0.7324(24)	0.1105(33)	0.008(1)
O(18)	0.5774(15)	0.1223(27)	0.7610(34)	0.008(1)
O(19)	0.2749(17)	0.7547(26)	0.425(4)	0.008(1)
O(20)	0.2817(13)	0.6236(26)	0.167(4)	0.008(1)
O(21)	0.2776(14)	0.4869(24)	0.4209(31)	0.008(1)
O(22)	0.2689(15)	0.0055(27)	0.413(4)	0.008(1)
O(23)	0.2733(14)	0.1333(26)	0.664(4)	0.008(1)
O(24)	0.2742(14)	0.8762(25)	0.6667(35)	0.008(1)
O(25)	0.0711(13)	0.1313(26)	0.2829(34)	0.008(1)
O(26)	0.0694(16)	0.2444(27)	0.026(4)	0.008(1)
O(27)	0.0721(13)	−0.0030(25)	0.0078(32)	0.008(1)
O(28)	0.1769(13)	0.5066(26)	0.2096(32)	0.008(1)
O(29)	0.1739(17)	0.4120(25)	0.464(4)	0.008(1)
O(30)	0.1720(15)	0.2514(23)	0.2290(31)	0.008(1)
O(31)	0.2720(14)	0.2526(24)	0.4249(34)	0.008(1)
O(32)	0.1733(15)	0.6255(30)	0.4521(33)	0.008(1)
O(33)	0.1731(14)	−0.0112(24)	0.2269(34)	0.008(1)
O(34)	0.1689(13)	0.1420(20)	0.4803(33)	0.008(1)
O(35)	0.1737(14)	0.1155(25)	−0.0331(33)	0.008(1)
O(36)	0.1739(15)	0.7604(26)	0.226(4)	0.008(1)
O(37)	0.0780(15)	0.8662(24)	0.2807(34)	0.008(1)

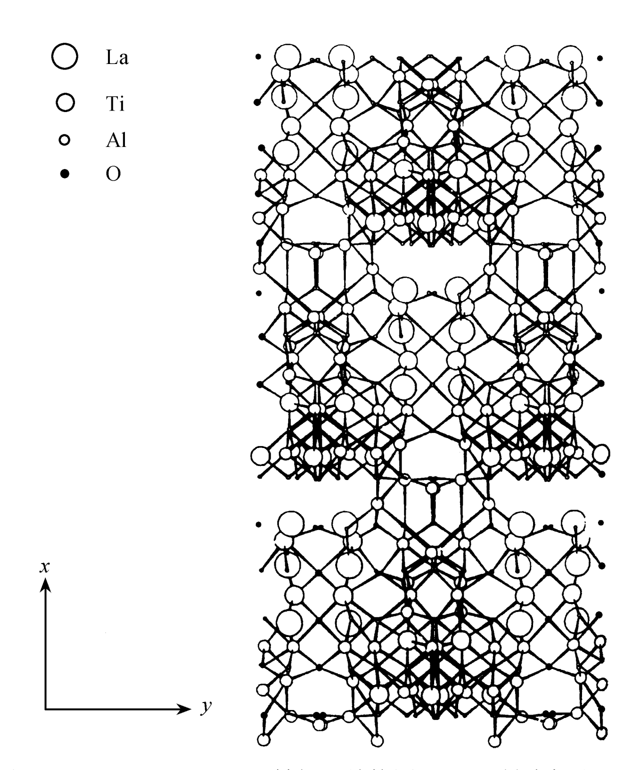


图 7.47　$La_3Ti_5Al_{15}O_{37}$沿 z 轴投影结构图(La—O 键未标出)

2. 基于有机化合物分子构型,应用转靶强辐射源测定管状膦酸苯铀铣(uranyl phenylphosphonate)水合物的晶体结构[162]

管状膦酸苯铀铣水合物$(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2 \cdot H_2O$ 是迄今单独用实验室转动阳极靶 X 射线收集衍射数据测定的最复杂的晶体结构.

$(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2 \cdot H_2O$ 属正交晶系,空间群为 $P2_12_12_1$,点阵常数 $a=17.1966(2)$Å,$b=7.2125(2)$Å,$c=27.8282(4)$Å. 单胞体积 $V=3451.6(2)$Å^3,每单胞化合式单位为4,在不对称单胞内含 50 个非氢原子,需要测定的原子参数为 150 个.

X 射线源是日产 Rigaku 旋转阳极,功率为 50kV × 180mA,Cu$K\alpha$ 辐射,石墨单色器. 发散光栏,散射光栏和接收光栏分别为 0.5°,0.15°和 0.15°,应用阶梯扫描方法收集 2θ 为 3° ~85°范围内的粉末衍射数据,步长为 0.01°,每步收集时间为 10 秒,Cu$K\alpha_2$ 辐射的贡献用数学处理方法删除,根据前 20 条衍射线经指标化,其消光规律为:对于$(h00)$,$h=2n+1$;$(0k0)$,$k=2n+1$;$(00l)$,$l=2n+1$ 的衍射线不出现,空间群为 $P2_12_12_1$. 并测定了晶胞参数和每单胞所含的化合式单位. 如果忽略其中的微弱衍射线,则空间群为中心对称的 $Pnma$.

用 Le Bail 方法[102]分离重叠峰,提取了属于 $K\alpha_1$ 辐射的 1486 衍射线的强度,

它们的结构振幅|F|输入直接法 MITHRIL 程序[104]，当空间群为 $P2_12_12_1$ 时，直接法得不出结果. 而空间群为 $Pnma$ 时，在|E|图上出现了相应于 3 个铀原子、4 个磷原子中的 2 个和 6 个氧原子的峰，在空间群为 $Pnma$ 的情况，铀铣基团和膦酸基团应位于 $y=\frac{1}{4}$的对称镜面上，铀原子的位置与用同一衍射数据计算的帕特森图的矢量相一致. 但原子间矢量表明，铀原子在 y 轴上的坐标应稍偏离 0.25，其空间群的对称性应降低. 另外，在帕特森图上，基于 U－P 原子间的矢量还可以推导出剩余 2 个 P 原子的位置. 除此之外，根据 Le Bail 方法提取的结构振幅不能再提供其他结构信息.

根据上述所得的部分结构模型，用 GSAS 程序[80]进行里特沃尔德方法修正. 按空间群为 $Pnma$ 进行计算，初始的最小二乘方法修正包括标度因子、背底、点阵常数、零点和峰形参数. 在这一阶段计算的一系列差值傅里叶图，显示出结构中除了水中氧原子外，其他剩余原子粗略位置. 这些原子的位置有较大的误差，这是可以理解的. 由于在结构中主要的散射是铀原子，所以除了差值傅里叶图外，还必须用模型化技术，以便获得满意的苯基团几何. 在这一阶段原子位置和热参数的修正也只能收敛到 $R_{WP}=20\%$. 此外，磷酸和铀铣基团几何也是不能令人满意的，这表明这些原子不能被限制在 $Pnma$ 空间群的对称面上. 因此应该用与粉末衍射图谱消光规律相一致的 $P2_12_12_1$ 空间群进行修正. 除去对称面对原子位置的限制，从而确定了在不对称的单胞中 4 个附加原子(每一个膦酸基团中的 1 个氧原子)的位置. 苯基团中的 H 原子计算位置时包括在内，但不修正. 在修正结构时，根据大量实验结果对相关基团的几何进行了限制，对于膦酸基团四面体几何的键距离限制：P—O 为 1.53(1)Å，P—C 为 1.80(1)Å，非键距离：O⋯O 为 2.55(1)Å，O⋯C 为 2.73(1)Å. 在苯环中 C—C 的间距限制为 1.38(1)Å，键角限制为 120(1)°. 直线型铀铣的 U—O 距离为 1.73(1)Å. 最后修正结果的原子参数和各向同性热参数见表 7.35.

表 7.35 $(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2\cdot H_2O$ 晶体结构原子参数和热参数

原子	x	y	z	U_{ISO}/Å^2
U1	0.6140(2)	0.241(1)	0.1362(1)	0.002(2)
U2	0.4994(2)	0.251(1)	0.3785(1)	0.003(3)
U3	0.3166(2)	0.346(1)	0.2188(1)	0.006(3)
P1	0.4364(9)	0.239(3)	0.1127(6)	0.002(1)
P2	0.3209(6)	0.250(3)	0.3530(5)	0.002(1)
P3	0.6980(8)	0.335(3)	0.3524(6)	0.002(1)
P4	0.7718(9)	0.311(3)	0.2150(6)	0.002(1)
O1	0.4863(14)	0.060(3)	0.1206(9)	0.002(1)
O2	0.3660(10)	0.244(6)	0.1465(7)	0.003(2)

续表

原子	x	y	z	$U_{ISO}/Å^2$
O3	0.4924(13)	0.404(3)	0.1215(10)	0.003
O4	0.3749(14)	0.414(3)	0.3625(10)	0.003
O5	0.2828(14)	0.261(7)	0.3022(6)	0.003
O6	0.3666(14)	0.066(3)	0.3593(11)	0.003
O7	0.6917(16)	0.187(3)	0.3132(11)	0.003
O8	0.6306(10)	0.298(7)	0.3907(8)	0.003
O9	0.6839(21)	0.531(3)	0.3309(12)	0.003
O10	0.7380(19)	0.127(5)	0.2348(12)	0.003
O11	0.7473(14)	0.322(6)	0.1598(6)	0.003
O12	0.7383(17)	0.492(5)	0.2399(17)	0.003
O13	0.6350(14)	0.241(5)	0.0749(4)	0.003
O14	0.5874(14)	0.222(5)	0.1977(4)	0.003
O15	0.5090(15)	0.222(5)	0.3153(4)	0.003
O16	0.4753(15)	0.229(5)	0.4395(4)	0.003
O17	0.2159(8)	0.334(4)	0.1989(9)	0.003
O18	0.4082(8)	0.341(3)	0.2403(8)	0.003
O(W)	0.5906(17)	0.434(4)	0.2680(10)	0.003
C1	0.3982(19)	0.231(10)	0.0515(6)	0.005(4)
C2	0.3236(22)	0.294(16)	0.0428(8)	0.005
C3	0.2980(17)	0.313(10)	−0.0041(10)	0.005
C4	0.3496(22)	0.292(10)	−0.0417(7)	0.005
C5	0.4272(20)	0.258(9)	−0.0320(8)	0.005
C6	0.4470(22)	0.194(11)	0.0133(7)	0.005
C7	0.2410(10)	0.256(6)	0.3959(8)	0.005
C8	0.2499(17)	0.192(17)	0.4424(14)	0.005
C9	0.1853(19)	0.165(9)	0.4712(11)	0.005
C10	0.1119(16)	0.192(8)	0.4521(13)	0.005
C11	0.1045(14)	0.294(11)	0.4104(15)	0.005
C12	0.1675(13)	0.302(11)	0.3794(13)	0.005
C13	0.7869(11)	0.325(4)	0.3864(9)	0.005
C14	0.8039(28)	0.476(6)	0.4159(21)	0.005
C15	0.8640(40)	0.464(9)	0.4487(25)	0.005
C16	0.8998(23)	0.296(10)	0.4564(16)	0.005
C17	0.8650(40)	0.136(8)	0.4388(23)	0.005
C18	0.8127(30)	0.152(5)	0.4015(23)	0.005
C19	0.8762(9)	0.304(5)	0.2151(11)	0.005
C20	0.9155(18)	0.436(7)	0.1881(25)	0.005
C21	0.9835(34)	0.392(11)	0.1643(29)	0.005
C22	1.0207(19)	0.227(12)	0.1754(19)	0.005
C23	0.9780(40)	0.086(9)	0.1960(26)	0.005
C24	0.9110(19)	0.131(6)	0.2212(19)	0.005

图 7.48 示出的是$(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2 \cdot H_2O$ 分子结构沿 y 轴的投影图. 这个化合物的晶体结构包含 3 个独立的铀原子,其中 2 个是 7 配位,1 个是 8 配位,这些铀原子与 4 个不同膦酸苯基团连接形成沿 y 轴一维管道结构. 苯基团排列在管道的外围,水分子在管道中间.

3. 应用封闭管 X 射线源和常用的衍射仪测定了 β − Ba_3AlF_9 晶体结构[163]

β − Ba_3AlF_9 是单独用实验室封闭管 X 射线源和常用的衍射仪测定的比较复杂的晶体结构,在不对称单胞中,它含有 29 个独立原子,74 个原子位置参数.

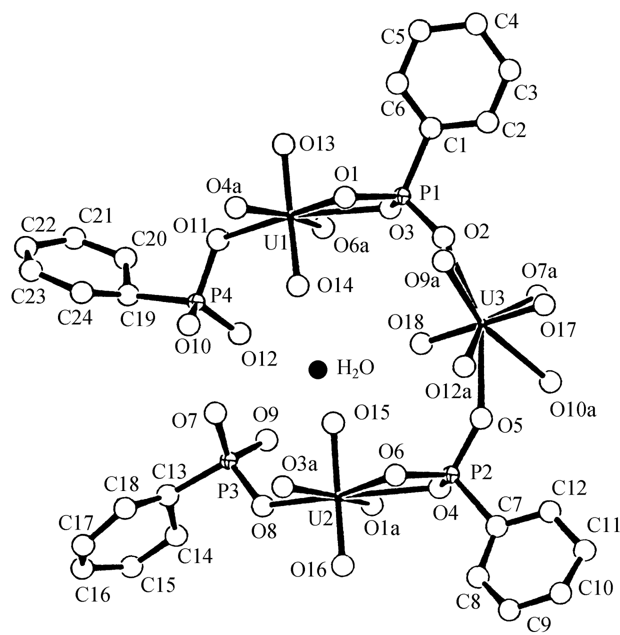


图 7.48 $(UO_2)_3(HO_3PC_6H_5)_2(O_3PC_6H_5)_2 \cdot H_2O$ 分子结构沿 y 轴投影

●为水分子

测定晶体结构所用的粉末衍射数据是用 Philips 公司的 PW－1380 型卧式测角仪,在 25±2℃收集的. 石墨单色器,$CuK\alpha_{1,2}$辐射,接收狭缝为 0.1°. 衍射数据收集范围为 10°≤2θ≤110°,阶梯扫描每步为 0.02°(2θ),每步停留 32s. 经指标化,$\beta-Ba_3AlF_9$ 属正交晶系,$a=7.5318$Å,$b=14.8674$Å,$c=14.5732$Å,$V=1631.88$Å^3. 每单胞的分子数为 8. 根据衍射线的消光规律:对于$(0kl)$,只观察到 $k+l=2n$;$(h0l)$,$l=2n$ 的衍射线. 因此可能的空间群为 D_{2h}^7–$Pncm$ 或 C_{2v}^6–$Pnc2$. 每单胞含 24 Ba,8Al 和 72 F 原子.

作者在 $\beta-Ba_3AlF_9$结构未知的情况下,用 Le Bail 等的傅里叶合成法峰形函数[102]. 根据式(7.31),常数取 $U_1=0.17$,$V_1=-0.17$,$W_1=0.093$;$U_2=-0.28$,$V_2=0.30$,$W=1.32$;$C=0.083$,$D=0.045$,a=120,$l=59$. 拟合出 1077 条衍射线的强度,扣除背底后,R_P 和 R_{WP}分别为 5.18% 和 6.36%. 将其中重叠严重可靠性差的删去后,得到 634 个比较可靠的$|F|$值. 用直接法,空间群为 $Pnc2$ 测定其晶体结构获得成功. 将$|F|$输入 SHELXS－86 直接法程序[149],根据大于 1.2$|E|$值,估算出 201 个相角,得出 3822 个独立三重积和 177 个负四重积进行修正,其优指数为 0.091. 在$|E|$图上出现了强度比其他峰大 2～3 倍的 7 个强峰,这种强峰可能属于 Ba 原子. 将这 7 个 Ba 原子位置输入 ARIT4 程序[164],进行里特沃尔德法修正,得出一套新的$|F|$值,并考虑反常散射因数,重复傅里叶合成和里特沃尔德法修正,

依次确定出其他3个Al原子和19个F原子的位置. 最后将不对称单胞内29个独立原子的初始参数输入里特沃尔德法进行全谱峰形拟合修正,所得结果见表7.36. 最后得到$R_P = 6.8\%$,$R_{WP} = 8.4\%$的满意结果.

表7.36　β－Ba_3AlF_9晶体结构原子参数和各向同性温度因子

原子	等效点系	x	y	z	$B_{iso}/Å^2$
Ba(1)	4(c)	0.5101(8)	0.1449(2)	0	1.14(8)
Ba(2)	4(c)	0.7687(6)	0.0941(2)	0.4335(4)	1.15(8)
Ba(3)	4(c)	0.7489(7)	0.2751(2)	0.2230(4)	1.19(9)
Ba(4)	4(c)	0.2443(7)	0.1904(2)	0.3043(4)	1.27(8)
Ba(5)	4(c)	0.2604(8)	0.3919(2)	0.1003(4)	1.50(9)
Ba(6)	2(a)	0	0	0.1494(4)	1.6(2)
Ba(7)	2(a)	0	0	0.8285(4)	1.2(2)
Al(1)	4(b)	0.9812(45)	0.6946(11)	0.5148(17)	2.6(3)
Al(2)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0.7911(22)	2.6(3)
Al(3)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0.2001(21)	2.6(3)
F(1)	4(c)	0.1175(40)	0.7724(21)	0.9205(23)	2.6(2)
F(2)	4(c)	0.9610(47)	0.1901(18)	0.5569(18)	2.6(2)
F(3)	4(c)	0.7923(39)	0.7379(19)	0.4643(21)	2.6(2)
F(4)	4(c)	0.1351(44)	0.1918(25)	0.1130(22)	2.6(2)
F(5)	4(c)	0.1658(41)	0.6460(20)	0.5722(20)	2.6(2)
F(6)	4(c)	0.0916(33)	0.4178(18)	0.4908(24)	2.6(2)
F(7)	4(c)	0.4334(45)	0.1144(19)	0.7961(24)	2.6(2)
F(8)	4(c)	0.3274(42)	0.5367(19)	0.3851(23)	2.6(2)
F(9)	4(c)	0.3494(47)	0.5239(20)	0.2094(21)	2.6(2)
F(10)	4(c)	0.6844(44)	0.9887(19)	0.2849(22)	2.6(2)
F(11)	4(c)	0.4754(48)	0.8755(20)	0.1818(20)	2.6(2)
F(12)	4(c)	0.6472(39)	0.5062(25)	0.6063(22)	2.6(2)
F(13)	4(c)	0.0772(38)	0.1550(21)	0.7531(19)	0.6(2)
F(14)	4(c)	0.8698(29)	0.9220(17)	0.4343(18)	0.6(2)
F(15)	4(c)	0.9198(36)	0.1264(19)	0.2723(22)	0.6(2)
F(16)	4(c)	0.4611(38)	0.7172(15)	0.8609(19)	0.6(2)
F(17)	4(c)	0.4274(36)	0.8006(18)	0.4956(31)	0.6(2)
F(18)	2(b)	$\frac{1}{2}$	0	0.5784(17)	0.6(2)
F(19)	2(a)	0	0	0.6168(22)	0.6(2)

我国应用粉末衍射数据,测定新化合物晶体结构工作开展得比较晚. 1997年中国科学院物理所利用常用的衍射仪收集粉末衍射数据,直接法从头算经16轮迭代,测定了$LaFe_9Si_4$的晶体结构[165]它属四方晶系,空间群为$I4/mcm$. 点阵常数$a = 7.949$Å,$c = 11.700$Å. 每单胞化合式单位为4,即4La＋36Fe＋16Si. 不对称单位中含5个原子,8个原子参数,里特沃尔德全谱拟合法修正结果$R_P = 8.7\%$,R_{WP}

=12.6%. 1998 年中国科学院物理所应用转动靶 X 射线衍射仪，Cu$K\alpha$ 辐射，石墨单色器，功率为 50kV × 200mA，阶梯扫描步长 2θ 为 0.02°，每步 4s，收集了 Ba_3BPO_7 试样的 $2\theta=10°\sim120°$范围内 X 射线衍射数据[49]，经指标化，它属三角晶系，用六角晶系表示的点阵常数为 $a=5.4903(4)$ Å，$c=14.752(7)$ Å，每单胞含两个化合式单位，即 6Ba+2B+2P+14 氧，硼同位素振动光谱分析提供硼和磷配位多面体的结构信息，FULLPROF 程序[116]分离重叠峰，直接法 SHELXS－86 程序[149]测定晶体结构，空间群为 $P\bar{3}m1$，不对称单位含 9 个原子，13 个原子参数，经里特沃尔德法修正 $R_P=11.57\%$，$R_{WP}=13.52\%$.（该试样随后经重新测量[166]，其空间群修正为 $P6_3mc$. 不对称单位含 8 个原子，10 个原子参数. 经修正后的 R_P和 R_{WP}分别为 5.92% 和 8.87%）. 同年复旦大学采用常规 X 射线粉末衍射仪收集数据，直接法从头算测定了配位化合物$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ 的晶体结构[167]，$[Co(NH_3)_5Br]Br_2$ 具有很强的择优取向，作者采用粒度小于 30μm 的粉末撒样法制备测试样品，克服择优取向给衍射强度带来的误差. Cu$K\alpha_1$ 辐射阶梯扫描，步长 $2\theta=0.02°$，每步 5s 收集 $2\theta=10°\sim80°$衍射数据，经指标化为正交晶系，点阵常数 $a=13.710(1)$ Å，$b=10.715(1)$ Å，$c=6.947(1)$ Å，每单胞含 4 个化合物单位. 经 FULLPROF 程序[116]分离重叠峰，采用 SIRPOW-92 程序求解晶体结构，空间群为 $Pnma$，不对称单位中含 7 个非氢原子，16 个原子参数，经里特沃尔德法修正后 $R_P=6.6\%$，$R_{WP}=9.0\%$. 2001 年中国科学院物理所用转靶 X 射线衍射仪阶梯扫描法（步宽 $2\theta=0.02°$，扫描时间 1s）收集粉末衍射数据，测定了空间群为 $C2/c$ 的 $LiAlB_2O_5$ 的晶体结构[168]，$LiAlB_2O_5$ 晶体经指标化，属单斜晶系，根据消光规则可能的空间群为 Cc 或 $C2/c$，点阵常数 $a=9.9096(1)$ Å，$b=10.0634(1)$ Å，$c=9.3532(1)$ Å，$\beta=120.0681(3)°$，单胞体积 $V=807.39(1)$ Å^3，每单胞含化合式单位为 8. 即每单胞含有 8Li+8Al+16B+40 氧. 用 FULLPROF 程序[116]分离重叠峰，提取了 733 个结构振幅$|F_{obs}|$，首先用空间群 $C2/c$ 获得成功. 将$|F_{obs}|$输入 SHELXS－86 直接法程序[149]，在$|E|$图上出现 12 个峰，其中 5 个峰的原子间距相当于正确的原子位置，最强的 1 个被指认为 Al 原子，根据原子间距最弱的 1 个是 B，其余 3 个是氧，其他原子的位置是应用重叠峰分离后的$|F_{obs}|$和 SHELXL 93 程序[169]，重复差值傅里叶合成确定的. $LiAlB_2O_5$晶体的不对称单位含 10 个原子，26 个原子参数，经里特沃尔德法修正的 $R_P=6.95\%$，$R_{WP}=9.43\%$. 我国根据粉末衍射数据应用单晶结构分析，从头算方法测定晶体结构，已从对称性高的简单的晶体结构逐渐过渡到测定对称性较低，单胞中独立原子数和原子参数较多的晶体结构. 例如 $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ 晶体结构的测定[170]. $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ 属正交晶系，空间群为 $P2_12_12_1$. 点阵常数 $a=12.901$ Å，$b=10.102$ Å，$c=9.958$ Å. 单胞体积 $V=1297.79$ Å^3，含 4 个化合式单位（即含 8K+12Zn+16P+56 氧）. 根据粉末衍射数据，应用单晶结构分析方法

测定了在独立单位中 23 个原子、69 个原子参数的 $K_2Zn_3(P_2O_7)_2$ 晶体结构.

2009 年中国科学院物理研究所，结合[BO_3]和[BO_4]基团的键长和键角从头算法测定了 $Na_2ZnB_6O_{11}$ 的晶体结构. 应用转动靶 X-射线衍射仪，Cu$K\alpha$ 辐射，石墨单色器,阶梯扫描方式，步长 $2\theta = 0.02°$ 每步 2s，收集了 $Na_2ZnB_6O_{11}$ 试样 $2\theta = 14° \sim 120°$范围内 X 射线粉末衍射图谱[171]. 经指标化，它属单斜晶系，$a = 10.715$ Å，$b = 7.402$Å，$c = 11.465$Å，$\beta = 112.088°$. 衍射线的系统消光规律为:(hkl)，$h + k = 2n + 1$ 和($h0l$)，$l = 2n + 1$ 的衍射线不出现. 可能的空间群为 Cc 或 $C2/c$. 每单胞含化合式单位为 4. 即含 8Na + 4Zn + 24B + 44 氧. 试样的红外光谱吸收显示，它含有[BO_3]和[BO_4]两种基团. 采用可能的空间群 Cc. 经 FULLPROF 分峰程序，提取 624 条衍射线的结构振幅，剩余方差因子为 $R_P = 10.83\%$ 和 $R_{WP} = 13.42\%$. 将所提取的结构振幅输入直接法程序 SHELXL-97 得电子密度|E|图. |E|图上的 6 个峰，根据它们的原子间距可能相当于 1 个 Zn，2 个 Na 和 3 个 O 的位置，其他的 O 和 B 的位置用差值傅里叶合成，一旦得到合理的 O 和 B 的位置，输入下一轮差值傅里叶合成. 但由于 B 的原子散射因子太小，虽经多轮差值傅里叶合成循环,仍不能获得最后 3 个 B 原子的合适位置. 但是由于 Na，Zn，O 原子的位置已被初步确定. 根据[BO_3]和[BO_4]基团的键长和键角，分析 B 原子可能的等效位置，最后应用三参数方程(2 个原子间距方程和 1 个角方程)确定 B 原子的合理位置(xyz)，最终得到了在 $Na_2ZnB_6O_{11}$ 晶体结构在独立单胞内 20 个原子的 60 个原子位置参数，用里特沃尔德法进行结构修正. 总共修正 96 个参数——16 个图形参数(包括 5 个峰形参数，3 个背底参数，4 个点阵常数，1 个不对称参数，1 个比例参数，1 个零点参数和 1 个择优取向参数)和 80 个结构参数(包括 20 个原子位置参数(xyz)和温度因子 B). 最后剩余方差因子收敛到 $R_P = 12.26\%$，$R_{WP} = 15.02\%$. $Na_2ZnB_6O_{11}$ 用粉末衍射法成功地测定其晶体结构，说明物理性能的测试对含轻原子晶体结构的测定是十分重要的.

此外,中国科学院物理研究所在根据粉末衍射数据测定晶体结构方法也进行了研究工作[172],将蛋白质晶体学中的破解相角模糊直接法引入粉末衍射结构分析,应用双波长反常衍射法成功地模拟了空间群为 $P2_12_12_1$ 的 $C_{14}H_{20}O_2N_2$· HBr 已知的晶体结构,$C_{14}H_{20}O_2N_2$· HBr 的点阵常数为 $a = 10.75$Å,$b = 7.91$Å,$c = 16.59$Å,每单胞含 4 个化合式单位,模拟用两种同步辐射的波长:$\lambda_1 = 0.920$Å,$\lambda_2 = 1.500$Å,Br 为反常散射原子. 所收集的衍射角范围为 $2\theta = 10° \sim 125°$. 对于 λ_1 辐射,有 4820 衍射峰,其中 285 衍射峰为非重叠峰. 对于 λ_2 辐射有 1416 衍射峰,其中 558 衍射峰为非重叠衍射峰. 将辐射波长为 λ_2 的 558 个不重叠衍射峰的数据输入SAPI直接法程序[150],准确确定了重原子 Br 的位置. 其他重叠的衍射线采用强度均分的方法分解为单峰,并提取结构振幅$|F_{obs}|$,根据$|F_{obs}|$和 Br 原子的亚结构,唯一地确定了中心衍射线($hk0$,$h0l$,$0kl$)的相角,而对于非中心衍射线的相角仍无

法确定. 应用双波长反常散射直接法破解相角的不确定性,得到了可解释的电子密度图,经过5轮傅里叶合成计算测定了在不对称单位中含有19个非氢原子的位置,57个原子参数的 $C_{14}H_{20}O_2N_2 \cdot HBr$ 的晶体结构.

在230个空间群中55个(不包括三角晶系用菱形单胞表示的5个空间群: $R32$, $R3m$, $R3C$, $R\bar{3}m$ 和 $R\bar{3}C$)空间群的(hkl)衍射线的强度不能均分(见本章§7.6.3节的评述). 对于这类(hkl)衍射线不能均分的空间群, 根据粉末衍射数据, 单晶结构分析从头算方法测定晶体结构将带来困难. 参考文献[173, 174]对于这类空间群提出一种对非等效本征重叠衍射线强度合理分配法——即"位置待定的原子的衍射强度贡献迭代分配法", 对这类空间群的晶体结构的测定进行了探讨. 这一方法基于在粉末衍射图谱中, 除了非等效本征的重叠峰外、总会存在相当数量的等效本征重叠的衍射峰. 这类重叠峰是可以均分的. 对于含重原子的化合物, 可以利用这些可靠的结构振幅. 进行傅里叶合成, 得到结构中重原子的位置, 计算这些原子对非等效本征重叠峰的衍射总贡献, 并将其从非等效本征重叠峰的强度中扣除, 剩余部分为结构中除重原子外其他原子的总贡献. 由于这部分原子的位置未被测定. 每一个(hkl)衍射线的强度贡献无法计算, 暂时采用均分的方法分配每一个(hkl)和衍射贡献. 把根据重原子位置参数计算所得的(hkl)贡献与剩余部分均分法所得的其他原子的贡献加和作为非等效本征重叠峰每一个(hkl)衍射峰的粗略强度, 重复上述迭代操作, 直至确定所有原子的位置. 参考文献[173, 174]以(hkl)衍射峰强度不能均分的空间群 $P4/m$ 的 $Ba_{0.5}Nb_5O_8$ 和 $CdNiC_{16}N_6H_{18}$、空间群 $P\bar{4}$ 的 $Ca(AuF_6)_2$ 以及空间群 $P6/m$ 的 $C_9H_{18}Au_3N_3O_3$ 为例, 用上述"位置特定的原子的衍射强度贡献迭代分配法", 根据晶体学和结构化学知识, 交替进行结构解析和衍射强度分配进行晶体结构的测定. 结果表明, 如果可以通过等效本征重叠峰均分法能够获得足够精确的衍射强度占总强度的30%, 则其结构就有可能被解出.

参 考 文 献

[1] Klug H P, Alexander L E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials, 2nd Ed. ,New York: John Wiley & Sons,1974

[2] Stout G H. X-ray Structure Determination: A Practical Guide 2nd Ed. , New York: Wiley-Interscience,1989

[3] 梁敬魁. 相图与相结构(下册). 北京:科学出版社,1993

[4] 梁敬魁, 解思深. 稀有金属(国外版),1983(**2**):183

[5] 陆学善,梁敬魁,石庭俊,周敏强. 物理学报,1980(**29**):469

[6] 梁敬魁,解思深. 中国科学 A,1983:637

[7] Bradley A J, Jones P. J. Inst. Metals, 1933(**51**): 131

[8] Bradley A J, Lu S S(陆学善). J. Inst. Metals, 1937(**60**): 319

[9] Hume-Rothery W, Raynov G V. The Structure of Metals and Alloys. London: Inst. of Metal, 1956, Chapter V

[10] ICSD on CD-ROM. STN Service Center Europe: Gmelin Institute/FIZ Karlsruhe, 1997

[11] Structural Reports. IVCr, Oosthock, Scheltema & Holkcma, Utrech 1913 ~ 1928 (Eds Ewald P P and Hermann C.); 1929 ~ 1939 (Ed Herrmann K.); 1940 ~ 1952 (Ed Wilson A J C.); 1953 ~ 1970 (Ed Pearson W B.); 1971 (Eds Trotter J et al.)

[12] Powder Diffraction File, ICDD. Pennsylvania: Park Lane Swarthmore; NIST Crystal Data (http://www.nist.gov./srd/nist.htm)

[13] Donney J P H, Ondik H M (Eds.). Crystral Data, Determination Tables, 3rd Ed.. NSRDS-JCPDS 1972

[14] 胡伯清,马文漪,周棠. 物理学报,1980(**29**): 1075

[15] Калинин Б Р и др.. Коор. Химия, 1978(**4**): 444; Докл. АН СССР, 1978(**241**): 583

[16] 梁敬魁,王朝果,车广灿. 物理学报,1981(**30**): 565

[17] Battle P D et al.. J. Solid State Chem., 1985(**58**): 221

[18] Cheetham A K et al.. J. Solid State Chem., 1987(**71**): 61

[19] Wright P A et al.. Nature, 1985(**318**): 611

[20] Fitch A N et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1985: 284

[21] Rotella F J et al.. Acta Cryst. B, 1982(**38**): 1697

[22] Louër D, Louër M. J. Solid State Chem., 1987(**68**): 292

[23] Louër M et al.. Acta Cryst. B, 1988(**44**): 463

[24] 陆学善,李方华. 物理学报,1980(**29**): 182

[25] Bradley A J, Gregory C H. Phil. Mag., 1931(**12**): 143

[26] Tang Y Q(唐有祺) et al.. Intern. J. Modern Phys. B, 1972(**1**): 295

[27] Rosenzweig A et al.. Acta Cryst., 1966(**20**): 758

[28] Эмиралиев А и др.. Кристаллография, 1973(**18**): 1177

[29] 梁敬魁,俞育德. 物理学报,1980(**29**): 1293

[30] 梁敬魁,俞育德,丁是玲. 物理学报,1978(**27**): 710

[31] 梁敬魁,张玉苓,刘宏斌. 物理学报,1980(**29**): 1023

[32] 梁敬魁,王朝果. 化学学报,1982(**40**): 994

[33] Liminga R et al.. J. Chem. Phys., 1975(**62**): 4388

[34] 张道范,梁敬魁. 物理学报,1966(**22**): 1004

[35] 陆学善,梁敬魁. 物理学报,1965(**21**): 849

[36] 陆学善,梁敬魁. 物理学报,1965(**21**): 997

[37] 梁敬魁. 物理,1989(**18**): 641

[38] 梁敬魁,车广灿,陈小龙. 高 T_c 氧化物超导体系的相关系和晶体结构. 北京:科学出版社,1994

[39] Liang J K(梁敬魁) et al.. J. Phys. D-Appl. Phys., 1988(**21**): 1031

[40] Liang J K(梁敬魁) et al.. Physica C. 1988(**156**): 616; 中国科学 A,(中文版),1989(**32**): 826

[41] Cava R J et al.. Nature, 1988(**36**): 211

[42] Rulmont A, Almou. Spectrochimica Acta A, 1989(**45**): 603

[43] Ross S D. Spectrochimica Acta A, 1972(**28**): 1555

[44] Heryberg G. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules. Princeton: Van Nostrand, 1945
[45] Cornilsen B C, Condrate R A. J. Solid State Chem., 1978(**23**): 375
[46] Shi Y(施颖), Liang J K (梁敬魁) et al.. J. Solid State Chem., 1997(**129**): 45
[47] Shi Y(施颖), Liang J K (梁敬魁) et al.. J. Solid State Chem., 1998(**135**): 43
[48] Shi Y(施颖), Liang J K (梁敬魁) et al.. J. Alloy and Compounds, 1997(**259**): 163
[49] 施颖,梁敬魁等. 中国科学 A, 1998(**41**): 191(英文版); 1998(**28**): 171(中文版)
[50] Taylor J C, Wilson P W. Acta Cryst. B, 1974(**30**): 2664
[51] Cheetham A K, Rae Smith A R. Acta Cryst. B, 1985(**41**): 225
[52] Busey R H, Keller O L. J. Chem. Phys., 1964(**41**): 215
[53] Ulbricht K, Kreigsmann H. Z. Anorg. Allg. Chem., 1968(**358**): 193
[54] 周公度. 晶体结构测定. 北京:科学出版社, 1981: 271
[55] Harris K D M et al.. J. Amer, Chem. Soc., 1994(**116**): 3543
[56] Freeman C M, Catlow C R A. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1992: 89
[57] Deem M W, Newsam J M. Nature, 1989(**342**): 260
[58] Kaszkur Z A et al.. J. Phys. Chem., 1993(**97**): 426
[59] Binder K (Ed.). Monte-Carlo Method in Statistical Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1979
[60] Binder K (Ed.). Application of the Monte-Carlo Method in Statistic Physics. Berlin: Springer-Verlag, 1984
[61] Metropolis N et al.. J. Chem. Phys., 1953(**21**): 1087
[62] Tremayne M et al.. J. Mater. Chem., 1992(**2**): 1301
[63] Tremayne M et al.. J. Mater Chem., 1996(**6**): 1601
[64] Tremayne M et al.. Angew. Chem. Intern, Ed. Engl., 1997(**36**): 770
[65] Tremayne M et al.. Acta Cryst. B, 1999(**55**): 1068
[66] Parker S C et al.. Acta Cryst. B, 1984(**40**): 200
[67] Bell R G et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990: 782
[68] Olsen D H et al.. J. Phys. Chem., 1981(**85**): 2238
[69] Sanders M J et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984: 1273
[70] Wu G L et al.. J. Phys. Chem., 1979(**83**): 2777
[71] Hay D G et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1984: 1433 and J. Phys. Chem., 1985 (**89**): 1070
[72] Fyfe C A et al.. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1985: 740
[73] Klinowski J et al.. Zeolites, 1987(**7**): 73
[74] Tomlinson S M et al.. J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1990: 813
[75] Newsam J M et al.. Proc. R. Soc. London, Ser. A, 1988(**420**): 375
[76] Attfield J P. Acta Cryst. B, 1988(**44**): 563
[77] Watkin D W et al.. CRYSTALS User Guide, Chemical Crystallography Laboratory. England: Univ. of Orford,1985
[78] Yvon K et al.. J. App. Cryst., 1977(**10**): 73
[79] Mortier W J et al.. Zoolites, 1984(**4**): 41
[80] Larson A C, Von Dreele R B. GSAS Generalised Structure Analysis System. Los Alamos, NM: Los Alamos National Laboratory, 1987

[81] Dewar M J S, Thiel W J. J. Amer. Chem. Soc. , 1977(**99**): 4899
[82] Molecular simulation program DISCOVER. Version 2.7.0. March 1991, Biosym. Technologies, 10065 Barnes Canyou Road, San Diego, CA92121
[83] David W I F. Nature, 1990(**346**): 731
[84] Sakata M et al.. J. Appl. Cryst. , 1990(**23**): 526
[85] Bricogne G et al.. Acta Cryst. A, 1991(**47**): 803
[86] Gilmore C J et al.. Acta Cryst. A, 1991(**47**): 830
[87] Tremayne M et al.. J. Solid State Chem. , 1992(**100**): 191
[88] Shankland K et al.. Acta Cryst. A, 1993(**49**): 493
[89] 饶光辉. 物理,1996(**25**): 595
[90] Shannon C E. Bell System Tech. J. , 1948(**27**): 376 and 623
[91] Collins D M. Nature, 1982(**298**): 49
[92] Wilkins S W et al.. Acta Cryst. A, 1983(**39**): 47
[93] Piro O E. Acta Cryst. A, 1983(**39**): 61
[94] Bricogne G. Acta Cryst. A, 1984(**40**): 410; 1988(**44**): 517; 1990(**46**): 284
[95] Bricogne G. Crystallographic Computing 5. Ed. by Moras D et al.. pp 257 ~ 297 Oxford: Clarendon Press
[96] Bricogne G. Maximum Entropy in Action. Ed. by Bluck B and Macaulay V A. pp 187 ~ 216, Oxford: Clarendon Press
[97] Gilmore C J. J. Appl. Cryst. , 1984(**17**): 42
[98] Gilmore C J, Brown S R. J. Appl. Cryst. , 1988(**21**): 571
[99] Gilmore C J et al.. Acta Cryst. A, 1990(**46**): 297
[100] Bricogne G, Gilmore C J. Acta Cryst. A,1990(**46**): 284
[101] Pawley G S. J. Appl. Cryst. , 1980(**13**): 630 and 1981(**14**): 357
[102] Le Bail A et al.. Mater. Res. Bull. , 1988(**23**): 447
[103] Gilmore C J. J. Appl. Cryst. , 1988(**21**): 571
[104] Cascarano G et al.. J. Appl. Cryst. , 1992(**25**), 310
[105] Harrowfield J McB et al.. Aust. J. Chem. 1983(**36**): 483
[106] Saiva Pantos C O et al.. Inorg. Chim. Acta, 1985(**110**): 83
[107] Sheldrick G M. Acta Cryst. A, 1990(**46**): 467
[108] Morris R E et al.. J. Sold State Chem. , 1994(**111**): 52
[109] Cheetham A K, Wilkinson A P. J. Phys. Chem. Solids, 1991(**52**): 1199
[110] 梁敬魁,陈小龙,古元新. 物理. 1995(**24**): 483
[111] Cheetham A K. Ab initio structure solution with powder diffraction data "In" The Rietveld Method. Ed. by Young R A, Oxford: IUCr. Oxford University Press, 1995: Chapter 15, 276 ~ 292
[112] Toraya H. Position-constrained and unconstrained powder-pattern-decompositim methods "In" The Rietveld Method. Ed. by Young R A, Oxford: IUCr. Oxford University Press, 1995: Chapter 14. 254 ~ 274

[113] Jansen J et al.. J. Appl. Cryst., 1992(**25**): 237
[114] Naidu S V N, Houska C R. J. Appl. Cryst., 1982(**15**): 190
[115] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1995(**28**): 842
[116] Rodrisguez-Carvajal J. FULLPROF Program: A Program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns. ILLJRC, (1993); Physica B, 1993(**192**): 55; J. Phys: Condens Matter, 1991(**3**): 3215
[117] Jansen E et al.. J. Appl. Cryst., 1988(**21**): 228
[118] Rihardson J W. Background modelling in Rietreed analysis "In" The Rietveld Method. Ed by Young R A, Oxford: IUCr. Oxford University Press, 1995: Chapter 6, 102~110
[119] Estermann M A, Gramlich V. J. Appl. Cryst., 1993(**26**): 396
[120] Jensen J et al.. J. Appl. Cryst., 1992(**25**): 231
[121] Sonneveld E J, Visser J W. J. Appl. Cryst., 1975(**8**): 1
[122] Schreiner W N, Jenkins R. Advances in X-ray Analysis, vol. 23 Ed by Rhodes J R, New York: Plenum,1980: 287~293
[123] Goehner R P. Advances in X-ray Analysis. vol. 23, Ed by Rhodes J R, New York: Plenum, 1980: 305~311
[124] 数学手册编写组. 数学手册. 北京:人民教育出版社,1979: 200~203
[125] Zachariasen W H, Ellinger F H. Acta Cryst., 1963(**16**): 369
[126] Shankland K et al.. J. Mater. Chem., 1997(**7**): 569
[127] International Tables for X-Ray Crystallography. Symmetry Groups. Vol 1, 1952 or Space Group Symmetry. vol. A, IUCr. Kynock Press, 1983
[128] Le Bail A. Powder Diffraction, 1990(**5**): 99
[129] Dollase W A. J. Appl. Cryst., 1986(**19**): 267
[130] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1994(**27**): 435 and 1045
[131] Peschar R et al.. J. Appl. Cryst., 1995(**28**): 127
[132] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1996(**29**): 674
[133] Lasocha W et al.. J. Appl. Cryst., 1997(**30**): 561
[134] Bunge H J et al.. Cryst. Rev., 1989(**2**): 27
[135] Wessels T et al.. Science, 1999(**284**): 477
[136] Hedel R et al.. Textures Microstructures, 1997(**29**): 103
[137] 滕风恩等编. *X* 射线结构分析与材料性能表征. 北京:科学出版社,1997
[138] Buerges M J. Crystal Structure Analysis. New York: John Wiley & Sons, 1960
[139] Milburn G H W. X-ray Crystallography, An Introduction to the Theory and Practice of Single-Crystal Structure Analysis. London: Butterworths, 1997
[140] Azaroff L V et al.. X-ray Diffraction. New York: McGraw-Hill, 1974
[141] Lipson H et al.. The Determination of Crystal Structure. London: G. Bell,1957
[142] A. N. 季达依哥罗茨基著,龚尧圭等译. X 射线结构分析. 北京:科学出版社, 1958
[143] 周公度. 晶体结构测定. 北京:科学出版社, 1981

[144] 裴光文等. 单晶、多晶和非晶物质的 X 射线衍射. 济南:山东大学出版社,1989
[145] 马喆生,施倪承. X 射线晶体学——晶体结构分析的基本理论及实验技术. 北京:中国地质大学出版社,1995
[146] Iwasaki H, Ito T. Acta Cryst. A, 1977(**33**): 227
[147] Le Bail A, Lafontaine A. Eur. J. Solid State Inory. Chem., 1990(**27**): 671
[148] Main P. MULTAN-84. UK: University of York, 1984; and Crystallographic Computer 3. Ed by Sheldrick G E et al.. Oxford: Clarendon Press, 1985: 206 ~ 215
[149] Sheldrick G M. SHELXS-86 Structure Solving Program. Germany: University of Goettingen, 1986
[150] Fan Hai-fu et al.. Acta Cryst. A, 1990(**46**): 99
[151] Peschar R. Molten Molecular Structure Solution Procedures. Vol 3, Delft-Nonius, 1990: 59 ~ 82
[152] de Gelder R et al.. Acta Cryst. A, 1993(**49**):287
[153] Beurskens P T et al.. The DIRDIF-99 Program System. Netherland: University of Nijmegen, 1999
[154] Puty H et al.. J. Appl. Cryst., 1999(**32**):864
[155] Akselrud L G et al.. Materials Science Forum, 1993(**133-136**):335
[156] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst. 1999(**32**): 339
[157] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1996(**29**): 674
[158] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1996(**29**): 341
[159] Carrozzini B et al.. J. Appl. Cryst., 1997(**30**): 92
[160] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1998(**31**): 74
[161] Altomare A et al.. Mater. Sci. Forum., 1998(**278-281**): 284
[162] Poojary D M et al.. Inorg. Chem., 1996(**35**):1468
[163] Le Bail A. J. Solid State Chem., 1993(**103**): 287
[164] Le Bail A. ARIT4/ARITB User Guide. France: University of Maine,1988
[165] 唐为华,梁敬魁,刘泉林. 自然科学进展, 1997(**7**): 537
[166] Ma H W, Liang J K et al.. J. Solid State Chem. 2004(177): 3454
[167] 吴宏翔等. 化学学报, 1998(**56**): 1184
[168] He M et al.. J. Solid State Chem., 2001(**156**): 181
[169] Sheldrick G M. SHELXL-93: Crystal Structure Refinement. Germany: University of Goettingen, 1993
[170] Ji L N et al.. Powder Diffraction, 2008(**23**): 317
[171] Chen Y Q, Liang J K, Gu Y X. Powder Diffraction 2010(25): 9
[172] Gu Y X et al.. Acta Cryst. A, 2000(**56**): 592
[173] 马宏伟, 梁敬魁. 物理学报, 2004(**53**): 829
[174] Ma H W, Liang J K et al.. Powder Diffraction, 2004(**19**): 333

第八章　固溶体与超结构

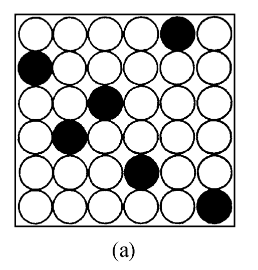
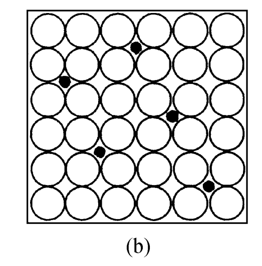
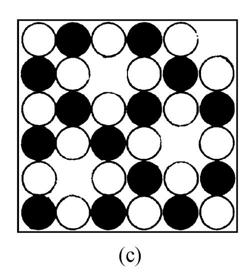
理想化合物符合各组成元素间的简单整数比关系和恒定的化学组成定律. 对于这种理想晶体,所有的晶胞都是等同的,在晶体的所有同一等效点系位置上,都被同一种原子所占据. 例如 NaCl 晶体,空间群为 $Fm3m$,每单胞含 4 个化合式单位,即 $4Na^{+}+4Cl^{-}$,分别占据 4(a)和 4(b)等效点系,如图 2.14(a)所示. 即等效点系 4(a)全部被 $4Na^{+}$ 占满,4(b)全部被 Cl^{-} 占满,在 4(a)和 4(b)等效点系上不存在任何其他原子或离子. 然而,实际上,自然界存在着大量的不完全“理想”的,带有缺陷结构的物质,固溶体即是其中重要的一类.

固溶体是一种固体溶解入另一种固体中,而不破坏母相的晶体结构,在宏观上仍保持着组分均匀性的物质[1~4]. 固溶体的物理性质随组分的变化而变化,特别是过渡金属氧化物,例如 Na_xWO_3,随着 x 从 0 增加到 1,其颜色将由暗兰—兰—紫红—绛红—橙—黄—亮黄变化. 其电性,当 $x=0$ 时为绝缘体,$x<0.25$ 为半导体,$x>0.25$则转变为导体,具有金属性. $Ni_{1-\delta}O$ 晶体,当 $\delta=0$ 时为浅绿色的绝缘体,随着 δ 值的增加,逐渐转变为灰黑色的半导体. 这一类固溶体是当前功能材料研究的重要方面之一. 固溶体结构的研究不但具有重要的晶体学方面的意义. 同时在材料科学和固体物理方面都具有理论和实际应用的价值. 因此,我们单列一章讨论固溶体的结构,以及超结构的形成和结构及其测定的方法.

§8.1　固溶体的类型

X 射线结构分析结果表明,一种(或一些)原子进入另一种(或另一些)原子所组成的三维空间点阵的分布方式可能有三种,如图 8.1 所示,因此按其溶质原子进入溶剂点阵的结构性质来划分,可分为三种不同的基本类型:替代式固溶体、填隙式固溶体和缺位式固溶体. 此外,在金属合金体系中还存在有双原子对替代固溶体. 属于哪一种固溶体类型取决于以哪一种母相的结构作为基础. 例如 $NaWO_3$-WO_3 体系形成连续固溶体,$NaWO_3$ 属钙钛矿 ABO_3 型结构,见图 2.41,空间群为 $Pm3m$,W,Na,3O 分别占据 1(a),1(b)和 3(d)等效点位置. WO_3 属 ReO_3 型结构见图 8.2,空间群亦为 $Pm3m$,W 和 3O 分别占据 1(a)和 3(d)等效点位置. 比较这两个结构可见,在固溶体 Na_xWO_3 中,如从 WO_3 结构来看,它应属于填隙式固溶体,即 Na^{+} 无序占据部分具有 12 配位的 1(b)位置(即图 8.2 体心位置). 如果从 $NaWO_3$ 结构来看,它则应属于缺位固溶体,即在 1(b)位置统计地空缺了部分 Na^{+} 离

子. 在复合氧化物中这样的例子很多,因此判别属于哪一种固溶体类型,应以结构为基础.

(a)　　(b)　　(c)

图 8.1　三种不同固溶体类型在平面上的示意图

(a)替代式;(b)填隙式;(c)缺位式

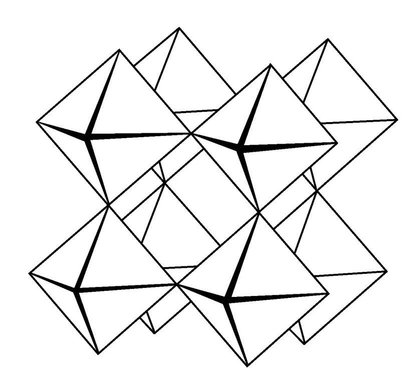


图 8.2　ReO_3 型晶体结构透视图,图示配位多面体为 WO_6

8.1.1　替代式固溶体

晶胞中的原子(或离子)数保持不变,和纯溶剂晶胞的原子数相同,它可以是一个元素替代另一个元素,如 A-B 二元系中,A 溶在 B 中或 B 溶在 A 中. 或是一个化合物替代另一个化合物,如 AB 溶在 A′B,AB′或 A′B′中. 也可以是一个元素替代化合物中另一元素,例如 A 或 B 溶在 AB 化合物中,分别替代化合物中的 B 或 A. 有利于形成连续替代式固溶体的条件是:相互替代组分应该具有相近的晶胞形状和大小,原子或离子的半径相近,相同的化学键性质以及相同的电荷符号和电价等.

替代式固溶体是三种固溶体中最常见的一种. 在金属合金体系和无机氧化物、卤化物体系中都大量存在这一类固溶体. 几何因素对于形成替代式固溶体起着主要的作用,它决定了替代式固溶体的固溶范围. 一般而言,原子的几何尺寸差别超过 15% ,不可能形成连续互溶体系,原子尺寸差别愈小,可能形成的固溶度愈大.

在金属合金体系以及保持电中性的离子(或共价)化合物体系中,只要在形成替代式固溶体几何尺寸允许的情况下,就有可能形成局部固溶体. 然而它们的固溶度大小却与晶体结构、化学键性质、电价等有关. 在其他情况相似的情况下,在原子价较低的金属中,溶入原子价较高金属的量,大于在原子价较高金属中所能溶入原子价较低金属的量. 例如,以 Cu-Si 体系为例,Si 原子价为 4,属共价键金刚石型结构,Cu 属面心立方密堆积结构. 在 Cu 中能溶入 14at% 的 Si,而在 Si 中只能溶入少于 2at% 的 Cu. 在电负性差别大的化合物中,可溶入电负性差别小的化合物的量,大于在电负性差别小的化合物中,所能溶入电负性差别大的化合物的量. 例如 AgBr-AgI 体系,它们的组分相似,Br^-($r=1.96$Å)和 I^-($r=2.20$Å)离子半径相差约为 12%. 但它们的电负性不同,Br^-离子的电负性大于 I^-离子,它们的结构与化学键也不相同,AgBr 属 NaCl 型结构,以离子键为主,AgI 属闪锌矿型结构,以共价键为主. Ag^+, Br^-和 I^-的电负性[12]分别为 1.93, 2.96 和 2.66, AgI 溶在 AgBr 中可达 70at%,而 AgBr 在 AgI 中的溶解度则十分有限.

不同价态的金属在贵金属 Cu,Ag,Au 等晶体中溶解度随着溶质电价的增加而减小. 以 Cu 基合金为例,Zn,Ga,Ge,As 在 Cu 中最大的固溶度分别为 40at%,20at%,12at% 和 7at%. Cd,In,Sn,Sb 在 Ag 中的最大固溶度也大体上分别与 Zn,Ga,Ge,As 在 Cu 中的最大固溶度相近. 极限固溶度基本上符合 Hume-Rothery 电子浓度(e/a)经验规律

$$e/a = V(1-x) + v\,x \tag{8.1}$$

式中 V 为溶剂的原子价,v 为溶质的原子价,x 为溶质的原子百分数. 在原子尺寸因素相似的情况下,ⅡB,ⅢA,ⅣA 和ⅤA 元素在 Cu 和 Ag 中的最大固溶度约相当于电子浓度为 1.4e/a.

在替代式的固溶区内,点阵常数随溶质含量的变化大体上符合 Vegard 定律,即固溶体的点阵常数随溶质原子百分数的变化呈直线关系. 但对于有些体系稍略偏离 Vegard 定律. 一般情况是在相图上液相线形状向上弓者,其点阵常数负偏离 Vegard 定律;液相线形状向下弓者,其点阵常数为正偏差,比较常见的情况以负偏离为多.

8.1.2 双原子替代的固溶体

上述替代式固溶体,只涉及单个原子或离子的替代. 在金属合金体系中还存在有另一类固溶体,它不是单个原子或离子间的相互替代,而是由一对原子替代一个原子而形成固溶体.

例如 La-Ga 二元系的 $LaGa_2$ 相[5],属六角晶系,AlB_2 型结构. 存在一固溶区,其单相的均匀范围为 66.3at% ~71.6 at% Ga,即在理想成分的富 Ga 一边存在一个固溶区. 在固溶区内随 Ga 含量的增加点阵常数 a 增加,c 减小,单胞体积增大. 如图 8.3 所示. Ga 的原子半径 $r_{Ga}=1.39$Å,La 的原子半径 $r_{La}=1.88$Å,用一个 Ga

原子替代一个 La 原子形成替代式固溶体,或多余的 Ga 占据 Ga 原有的等效点位置,形成 La 空缺的空位固溶体,其结果必然是点阵常数 a 和 c,以及单胞体积随 Ga 量增加而减小,这与实验结果不符. 如果形成填隙式固溶体,对于成分为 71.9at% Ga 的合金,其计算密度应为 7.15g/cm^3,与实测密度 6.35g/cm^3 相差太大. 因此,通常的三种固溶体类型在这种情况下都是不适用的.

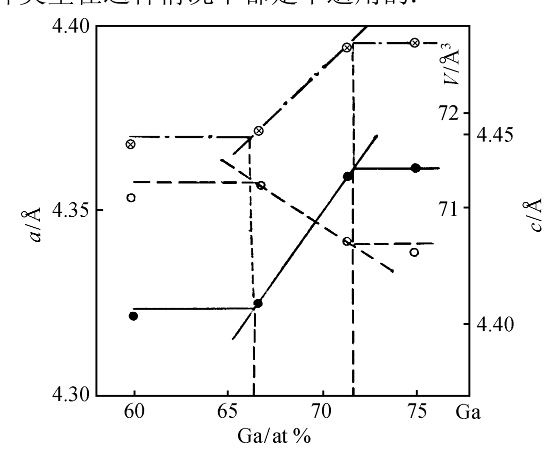


图 8.3　$LaGa_2$ 固溶区点阵常数随成分的变化

●为 a;○为 c; ⊗—· —为 V

$LaGa_2$ 的空间群为 $P6/mmm$,每单胞含一个化合式单位,其中 La 原子占据 1(a),原子坐标为(000),两个 Ga 原子分布在 2(d)等效位置上,原子坐标为(1/3, 2/3, 1/2),(2/3, 1/3, 1/2),如图 8.4 所示. 如果用一对 Ga 原子替代一个 La 原子,为保持 AlB_2 型的结构,根据 $LaGa_2$ 结构在 $z=0$ 平面内原子排列较为疏松的结构特点,使成"哑铃状"的一对 Ga 原子沿 $x-y$ 平面替代一个 La 原子,这一对 Ga 原子应占据在 6(j)等效位置,其原子坐标为($x00$),($\bar{x}00$),($0x0$),($0\bar{x}0$),($xx0$),($\bar{x}\bar{x}0$),即图 8.4 虚线小空圈所示的位置. 根据 Ga 的原子半径和点阵常数 a, $x\approx 0.32$,在晶胞内 $x-y$ 平面"哑铃状"的一对 Ga 原子,其长度为 $2r_{Ga}=2.78$Å,它大于 La 原子的半径,而沿着 z 方向的尺寸相当于 Ga 原子半径,却小于 La 原子的半径. 根据刚球堆积模型,这种用"哑铃状"的一对 Ga 替代 La 原子的结果,必然导致点阵常数随 Ga 含量的增加,a 增加和 c 减小,这与实验结果一致.

在 $LaGa_2$ 固溶区内用"哑铃状"的一对 Ga 替代一个 La 的固溶体类型,也得到了 X 射线衍射强度的证实. 对于成分为 $LaGa_{2.5}$(71.4at% Ga)的合金,其化合式应为 $La_{0.89}Ga_{2.22}$,即 0.89 个 La 原子占据 1(a)位置,两个 Ga 原子占据 2(d)位置,其余的 0.22 个 Ga 原子随机占据 6(j)位置,它的占有率为 0.037. $La_{0.89}Ga_{2.22}$ 的结构因数 F 为

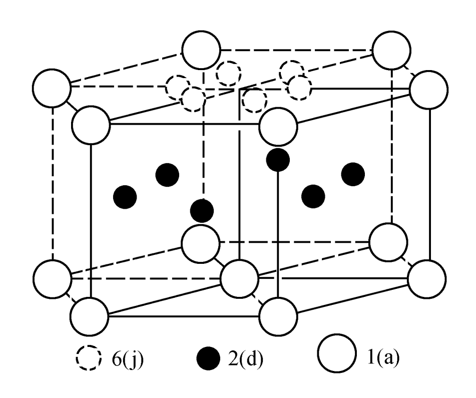


图 8.4　$LaGa_2$ 富 Ga 固溶区晶体结构

$$F = 0.89f_{La} + 2f_{Ga}\cos\pi l\cos\pi(h+k)\cos\frac{\pi}{3}(h-k)$$
$$+ (0.037)\times 2f_{Ga}\{\cos 2\pi hx + \cos 2\pi kx + \cos 2\pi(h+k)x\} \qquad (8.2)$$

当 $x=0.32$ 时,其剩余方差因子 $R = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}} < 0.1$,同时按此固溶体的替代模型所计算得到的 X 射线密度为 $6.36g/cm^3$,与实验值相符合. 因此,用“哑铃状”的一对 Ga 替代 La 的固溶体方式是正确的,即在金属合金体系中还存在有用一对原子簇进行替代的固溶体类型.

在 Tb-Cu 二元系中的 $TbCu_7$ 相[6]是 $TbCu_5$ 在富 Cu 区域的固溶体,$TbCu_5$ 相属六角晶系,$CaCu_5$ 型结构,空间群为 $P6/mmm$,每单胞含 1 个化合式单位,1Tb 占据 1(a)等效点,5Cu 分别占据 2(c)和 3(g)等效点. $CaCu_5$ 型的晶体结构透视图见图 2.20. $TbCu_5$ 的点阵常数 $a=5.030Å$,$c=4.090Å$;$TbCu_7$ 的点阵常数 $a=4.942Å$,$c=4.164Å$,十二配位的 Tb 和 Cu 的原子半径分别为 1.78Å 和 1.28Å. 在以 $TbCu_5$ 为基的固溶区内,随 Cu 含量的增加,点阵常数 a 减小,c 增大. 用 1 个 Cu 原子替代 1 个 Tb 原子形成替代式固溶体,或多余的 Cu 占据原有的等效点,形成缺 Tb 的缺位固溶体,从金属间化合物刚球堆积模型观点,都无法解释点阵常数随 Cu 含量的变化. 用两个 Cu 原子组成的哑铃对沿 z 轴无规序地替代 1 个 Tb 原子,则 $TbCu_7$ 的晶体结构相当于 9 个 $TbCu_5$ 结构中有两个 R 被 2Cu 哑铃对随机替代,其空间群仍为 $P6/mmm$,2Cu 哑铃对占据 2(e)等效点(00z)位置,每单胞 1(a)等效点 Tb 的占有率为 7/9,2Cu 哑铃对的占有率为 2/9,2Cu 的 z 值则取决于哑铃对的原子间距,由于 2Cu 沿 z 轴的哑铃对尺寸,在 z 方向的大小为两个 Cu 的半径,它大于 Tb 的原子半径,在 $x-y$ 方向的大小仍然相当于 Cu 的原子半径,即小于 Tb 的原子半径,因此用 2Cu 哑铃对替代 Tb 的观点,就可以满意地解释 $TbCu_5$ 基富 Cu 固溶区点阵常数随成分的变化. 在其他稀土 R 与过渡族元素 T 所形成的 RT_5 型合金中,

例如 Gd-Cu,Dy-Cu,Y-Cu 等体系,特别是在高温淬炼的情况下,哑铃对也可无序地替代原晶胞中的稀土 R,双原子哑铃对的无序替代量在 2(e)的占有率 δ,当合金的化学成分为 RT_{5+x}时,$\delta = x/(7+x)$. 无序替代量的极限为 $\delta = 2/9$.

8.1.3　双原子替代的化合物

在稀土 R 与富过渡金属 T(T = Fe,Co,Ni 等)体系,存在着一系列由一对 2T 原子所组成的哑铃,有序地替代 RT_5($CaCu_5$ 型)结构中不同数量的稀土 R 原子形成不同结构的化合物,它们是新型磁性材料,特别是永磁材料探索的重要对象. 这类由 RT_5 衍生的化合物的通式为 $R_{m-n}T_{5m+2n}$,即 m 个 RT_5 结构中某些 R 原子被 n 个哑铃 2T 原子对有序替代. 表 8.1 是 RT_5 衍生化合物可能的组成成分[7,8].

表 8.1　RT_5 衍生化合物 $R_{m-n}T_{5m+2n}$ 可能的组分 R/T 比值

n \ m	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1/12	2/17	3/22	4/27	5/32	6/37	1/6	8/47	9/52	10/57	11/62	12/67	13/72	2/11	15/82	16/87	17/92
2			1/12	3/29	2/17	5/39	3/22	1/7	4/27	9/59	5/32	11/69	6/37	13/79	1/6	15/89	8/47
3				2/31	1/12	4/41	5/46	2/17	1/8	8/61	3/22	10/71	11/76	4/27	13/86	2/13	5/32
4						3/43	1/12	5/53	3/29	1/9	2/17	9/73	5/39	11/83	3/22	13/93	1/7
5								4/55	1/12	6/65	1/10	8/75	9/80	2/17	11/90	12/95	13/100
6										5/67	1/12	1/11	4/41	3/29	5/46	11/97	2/17
7												6/79	1/12	8/89	9/94	10/99	11/104
8														1/13	1/12	9/101	5/53
9																8/103	1/12

对于金属间化合物,哑铃 2T 原子对的替代量不超过衍生化合物晶胞中 R 原子总数的一半. 从晶体学的观点,一般只有简单整数比组分的化合物才易于满足等效点系的要求. RT_5 的衍生结构化合物的密度与原晶胞的密度相近. 它的结构与组成衍生化合物的原晶胞 RT_5 的数目 m 密切相关. 从 RT_5 型结构沿 z 轴投影的图 8.5 可明显看出,具有六角、菱形、四方和正交结构的衍生化合物与原晶胞 RT_5 的关系. 哑铃 2T 原子对有序替代某一位置的 R,衍生晶胞的 $x-y$ 底面积应为原晶胞 RT_5 底面积的倍数.

从图 8.5 可见,原晶胞 RT_5 的底面积 $A = \frac{\sqrt{3}}{2}a_0^2$(图中粗实线表示),六角、菱形衍生晶胞的边长为$\sqrt{3}a_0$(图中细实线表示),它的底面积应为$(\sqrt{3}a_0)^2 \cdot \frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{2}a_0^2$,即为原晶胞 RT_5 的三倍. 正交晶胞的底面积为 $a_0 \cdot \sqrt{3}a_0 = \sqrt{3}a_0^2$,为原晶胞 RT_5 的二倍(图中虚线表示). 对于四方晶胞,在正交晶胞的基础上,四方晶胞的一个边长 a

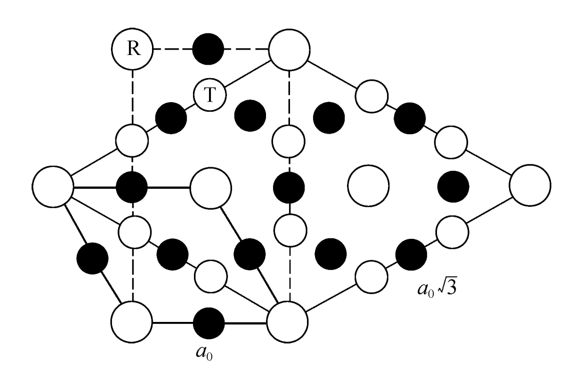


图 8.5 RT_5 型结构沿 z 轴在 $x-y$ 平面投影,粗线所示为一个单胞

空圈○ $z=0$;实圈● $z=\frac{1}{2}$

等于$\sqrt{3}a_0$,经结构调整使得另一边长 $b=a\approx 2c_0$. 哑铃 2T 原子对沿原晶胞的 z 轴方向替代,衍生的四方晶胞中的 R 和哑铃 T-T 原子对主要在 z 方向有序,增大 c 周期. 在正交晶胞中,也可能沿其他轴向有序. 同时在此基础上还可能产生畸变,导致晶体结构向低对称性晶系转变. 表 8.2 列出的是衍生化合物的点阵常数与组成衍生化合物的原晶胞 RT_5 数目 m 的关系[7,8].

以下各节将综述实验观察到的由 RT_5 结构经哑铃 2T 原子对有序替代 R 后各衍生化合物的晶体结构,以及它们与原结构的关系.

1. R_2T_{17} 型哑铃 2T 原子对有序替代 R 衍生化合物的晶体结构

组分为含稀土 10.53at% R 的合金,其化合式为 R_2T_{17},即 3 个 RT_5 中有一个 R 被哑铃 2T 原子对有序替代($n/m=1/3$). 由于哑铃 2T 原子对有序替代的方式不同,已发现常见的有两种有序替代结构:六角晶系的 Th_2Ni_{17}($m=6$,$n=2$)型结构和菱形的 Th_2Zn_{17}($m=9$,$n=3$)型结构. 稀土 R 除了 La, Eu 和人工放射元素 Pm 外都可以与过渡族元素 Co, Fe 形成 2∶17 的有序结构[9,10],其中轻稀土与 Co, Fe 形成 Th_2Zn_{17} 型结构,重稀土与 Co, Fe 形成 Th_2Ni_{17} 型结构,中稀土与 Co, Fe 的化合物的结构取决于合成以及外界条件,两种结构类型均可形成. 此外还发现更大有序晶胞的 U_2Zn_{17} 结构[11]($m=18$,$n=6$),点阵常数 $a\approx\sqrt{3}a_0$,$c\approx 6c_0$.

(1) Th_2Ni_{17} 型结构. Th_2Ni_{17} 型结构见图 2.21(a). 它属六角晶系,空间群为 $P6_3/mmc$. 每单胞含两个化合式单位,点阵常数 $a\approx\sqrt{3}a_0$,$c\approx 2c_0$,$V\approx 6V_0$(a_0,c_0 和 V_0 为原晶胞 RT_5 型结构的点阵常数和单胞体积). 为便于说明 Th_2Ni_{17} 型结构与 $CaCu_5$ 型结构的关系,图 8.5 是 RT_5 型结构在 x-y 平面的投影图. 粗线为 RT_5 型原单胞,大圆圈为 R 原子,小圆圈为 T 原子. 空圈 $z=0$,实圈 $z=1/2$. Th_2Ni_{17} 型化合物的晶体结构,边长 a 取 RT_5 晶胞的长对角线,图 8.5 用细实线表示. 在 x-y 平面上有 3个 R 原子,分别占据(0,0),(1/3,2/3)和(2/3,1/3)位置,哑铃2T原子对

表 8.2　RT_5 型衍生化合物的点阵常数 a,b,c 与原晶胞数目 m 的关系

m	六角或菱形		正交晶胞			四方晶胞		
	$a(\times a_0)$	$c(\times c_0)$	$a(\times a_0)$	$b(\times a_0)$	$c(\times c_0)$	$a(\times a_0)$	$b=a(\times c_0)$ *	$c(\times a_0)$
1	1	1						
2	1	2	1	$\sqrt{3}$	1			
3	$\sqrt{3}$	1						
4	1	4	1 1	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	2 1	$\sqrt{3}$	~2	1
5	1	5						
6	$\sqrt{3}$	2	1	$\sqrt{3}$	3			
7	1	7						
8	1	8	1 2	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	4 2	$\sqrt{3}$	~2	2
9	$\sqrt{3}$	3						
10	1	10	1	$\sqrt{3}$	5			
11	1	11						
12	$\sqrt{3}$	4	1 2	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	6 3	$\sqrt{3}$	~2	3
13	1	13						
14	1	14	1	$\sqrt{3}$	7			
15	$\sqrt{3}$	5						
16	1	16	1 2 4	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	8 4 2	$\sqrt{3}$	~2	4
17	1	17						
18	$\sqrt{3}$	6	1 3	$\sqrt{3}$ $\sqrt{3}$	9 3			

注:(1)a_0,c_0 为原晶胞点阵常数.

(2)$a=a_0$ 的六角或菱形结构的衍生化合物在一般情况下很少出现.

(3)$m=3$、6,衍生化合物优先出现的是六角结构,$m=9$, 18, 27,优先出现的是菱形结构.

(4)m 为偶数,且不是 3 或 4 的倍数,例如 $m=2$, 10, 14,…基于注(2)它们不大可能导出六角结构的衍生化合物,但可形成正交结构.

(5)m 为偶数,且又是 3 的倍数,例如 $m=6$, 12, 18,…形成正交结构或是六角结构取决于合成条件和组成.

(6)m 为 4 的倍数可形成四方结构,$a=\sqrt{3}a_0\approx 2c_0$,$c=na_0$.

* 原晶胞 c_0/a_0 不完全准确等于$\sqrt{3}/2$.

沿 z 轴只交替有序替代其中的(1/3,2/3)和(2/3,1/3)两个位置. 因而 $c \approx 2c_0$. Th_2Ni_{17} 型结构的原子占位与 $CaCu_5$ 型结构的对应关系见表 8.3. 它与 $CaCu_5$ 型和其他衍生化合物结构的晶面指数关系为

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17h} = \begin{pmatrix} -1 & -2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}_{1:5} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 3/2 \\ 1/2 & 0 & -3/2 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{1:12t}$$
$$= \begin{pmatrix} 3/5 & 1/2 & -3/10 \\ -3/5 & 1/2 & 3/10 \\ 2/5 & 0 & 4/5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{3:29} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17r} \tag{8.3}$$

(2) Th_2Zn_{17} 型结构. Th_2Zn_{17} 型晶体结构如图 2.21(b)所示,属三角晶系,菱形结构,空间群为 $R\bar{3}m$,用六角对称性表示点阵常数 $a \approx \sqrt{3}a_0$,$c \approx 3c_0$,每单胞含 3 个化合式单位,$V \approx 9V_0$. a 仍取 $CaCu_5$ 型结构的长对角线,与 Th_2Ni_{17} 型不同的仅是在 $CaCu_5$ 型结构的 x-y 平面(见图 8.5)上的 3 个 R 位置(0,0),(1/3,2/3),(2/3,1/3)被哑铃 2T 原子对沿 z 轴顺序有序交替替代. Th_2Zn_{17} 型结构的 z 轴的长度为原晶胞的三倍,其原子占位与 $CaCu_5$ 型晶胞的关系见表 8.3,用六角对称性表示的晶面指数与原晶胞和其他衍生结构的晶面指数关系为:

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17r} = \begin{pmatrix} -1 & -2 & 0 \\ 2 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}_{1:5} = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 9/4 \\ 1/2 & 0 & -9/4 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{1:12t}$$
$$= \begin{pmatrix} 3/5 & 1/2 & -9/20 \\ -3/5 & 1/2 & 9/20 \\ 2/5 & 0 & 6/5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{3:29} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 3/2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17h} \tag{8.4}$$

2. RT_{12} 型哑铃 2T 原子对有序替代化合物的晶体结构

组分为含稀土 7.69at% R 的合金,其化合式为 RT_{12},即两个 RT_5 晶胞中有一个 R 被哑铃 2T 原子对有序替代($n/m = 1/2$). 由于哑铃 2T 原子对的有序替代方式不同,在二元合金体系中观察到两种有序替代结构:六角晶系的 $SmZn_{12}$ 型($m = 6$,$n = 3$)结构和四方晶系的 $ThMn_{12}$ 型($m = 4$,$n = 2$)结构,稀土与 Fe 或 Co 的二元系中不存在这类金属间化合物,但当 Co 或 Fe 被部分第三组元替代时,可稳定存在 $ThMn_{12}$ 型结构的 $R(Fe,M)_{12}$ 或 $R(Co,M)_{12}$ 金属间化合物.

(1) $SmZn_{12}$ 型结构. $SmZn_{12}$ 型的晶体结构[12] 见图 8.6 所示. 它属六角晶系,空间群为 $P6/mmm$,点阵常数 a 为 $CaCu_5$ 型结构的长对角线,$a \approx \sqrt{3}a_0$,$c \approx 2c_0$,每单胞含3个化合式单位,单胞体积 $V \approx 6V_0$. 图8.5中 $z = 0$ 平面上的(1/3,2/3)和

表 8.3　$R_{m-n}T_{5m+2n}$ 部分衍生结构与 RT_5 型结构的关系

$R_{m-n}T_{5m+2n}$	晶体结构	点阵常数	等效点系和原子参数			备　注
$m=1, n=0$ RT_5	$CaCu_5$ $P6/mmm$	$a=a_0$　$c=c_0$ $Z=1$　$V=V_0$	R: 1a(000)	2T: 2c(1/3, 2/3, 0)	3T: 3g(1/2, 0, 1/2)	$CaCu_5$ 型点阵常数 $a_0\approx5Å$　$c_0\approx4Å$　$V_0\approx87Å^3$
$m=9, n=2$ RT_7	$TbCu_7$ 无序替代 $P6/mmm$	$a=a_0$　$c=c_0$ $Z=1$　$V=V_0$	(7/9)R: 1a(000) (2/9)2T: 2e(00z)	2T: 2c(1/3, 2/3, 0)	3T: 3g(1/2, 0, 1/2)	z 值取决于哑铃对原子间距 哑铃对的中心在 $z=0$
$n/m=1/3$ R_2T_{17}	Th_2Ni_{17}(h) $P6_3/mmc$ $m=6, n=2$	$a\approx\sqrt{3}a_0$　$c\approx2c_0$ $Z=2$　$V\approx6V_0$	2R: 2b(0, 0, 1/4) 2R: 2d(1/3, 2/3, 3/4) 4T: 4f(1/3, 2/3, z) $z\approx1/8$	12T: 12j(x y 1/4) $x\approx1/3$　$y\approx0$	12T: 12k(x 2x z) $x\approx1/6, z\approx0$ 6T: 6g(1/2 0 0)	z 值取决于哑铃对原子间的距离，哑铃对的中心 在 $z=\frac{1}{4}, \frac{3}{4}$
	Th_2Zn_{17}(r) $R\bar{3}m$ $m=9, n=3$	$a\approx\sqrt{3}a_0$　$c\approx3c_0$ $Z=3$　$V\approx9V_0$	6R: 6c(0 0 z) $z\approx1/3$ 6T: 6c(0 0 z)$z\approx0.1$	18T: 18f(x 0 0) $x\approx1/3$	18T: 18h(x $\bar{x}$ z) $x\approx1/2, z\approx1/6$ 9T: 9d(1/2 0 1/2)	z 值取决于哑铃对原子间的距离，哑铃对的中心 在 $z=0, \frac{1}{3}, \frac{2}{3}$
$n/m=1/2$ RT_{12}	$SmZn_{12}$(h) $P6/mmm$ $m=6, n=3$	$a\approx\sqrt{3}a_0$ $c\approx2c_0$ $Z=3$ $V\approx6V_0$	1R: 1a(0 0 0) 2R: 2d(1/3 2/3 1/2) 2T: 2e(0 0 z_1) $z_1\approx1/3$ 4T: 4h(1/3 2/3 z_2) $z_2\approx1/6$	6T: 6j(x 0 0) $x\approx1/3$ 6T: 6k(x 0 1/2) $x\approx1/3$	12T: 12o(x 2x z) $x\approx1/6$, $z\approx1/4$ 6T: 6i(1/2 0 z) $z\approx1/4$	哑铃对中心分别在 $z=1/2$ 和 0 位置， z_1 和 z_2 数值取决于 哑铃对原子间距
	$ThMn_{12}$(t) $I4/mmm$ $m=4, n=2$	$a\approx\sqrt{3}a_0$　$b=a\approx2c_0$ $c\approx a_0$　$Z=2$ $V\approx4V_0$	2R: 2a(0 0 0) (1/2)8T: 8i(x 0 0) $x\approx1/3$	(1/2)8T: 8i(x 0 0) $x\approx1/3$ (1/2)8T: 8j(x 1/2 0) $x\approx1/4\sim1/3$	(1/2)8T: 8j(x 1/2 0) $x\approx1/4\sim1/3$ 8T: 8f(1/4 1/4 1/4)	x 值取决于 哑铃对原子 的间距
$n/m=2/5$ $R_3(T,M)_{29}$	$Nd_3(Fe,Ti)_{29}$(m) $A2/m$ $m=10, n=4$	$a\approx\sqrt{4a_0^2+c_0^2}$ $b\approx\sqrt{3}a_0$ $c\approx\sqrt{a_0^2+4c_0^2}$ $\beta\approx\tan^{-1}(2a_0/c_0)$ $+\tan^{-1}(a_0/2c_0)$ $Z=2$ $V\approx10V_0$	2R: 2a(0 0 0) 4R: 4i(x 0 z) $x\approx2/5, z\approx4/5$ 4T: 4i_1(x 0 z) $x\approx1/4$, $z\approx1/2$ 4T: 4i_2(x 0 z) $x\approx1/6, z\approx1/3$	8T: 8j_1(x y z) $x\approx3/5$, $y\approx1/6$, $z\approx2/3$ 8T: 8j_2(x y z) $x\approx4/5$, $y\approx1/3$, $z\approx1/10$ 4T: 4g(0 y 0) $y\approx1/3$	4T: 4i_3 (x 0 z) $x\approx0.9, z\approx0.3$ 4T: 4i_4(x 0 z) $x\approx0.7, z\approx0.9$ 8T: 8j_3(x y z) $x\approx4/5, y\approx1/4, z\approx1/3$ 8T: 8j_4(x y z) $x\approx2/5, y\approx1/4, z\approx0$ 4T: 4e(0 1/4 1/4) 2T: 2d(1/2 0 1/2)	哑铃对的 中心位置约 分别为 $y=0$ $x\approx0.2, z\approx0.4$ $x\approx0.8, z\approx0.6$ $y=1/2$ $x\approx0.2, z\approx0.9$ $x\approx0.8, z\approx0.1$

(2/3,1/3)两个 R 原子被 2T 哑铃对替代,而 $z=1/2$ 平面的(0,0)位置的 R 原子被哑铃 2T 原子对替代,两种替代平面有序交替分布,c 值增加一倍,其原子占位与 $CaCu_5$ 型结构的关系见表 8.3,晶面指数与原晶胞和其他衍生结构的指数的关系与 Th_2Ni_{17} 型结构相同.

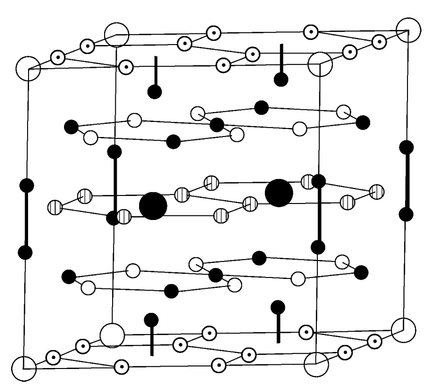


图 8.6　$SmZn_{12}$ 型晶体结构透视图

R:○, 1(a), z=0; ●, 2(d), $z=\frac{1}{2}$; 2T哑铃对: ⫶, 2(e), $z\approx\frac{1}{3}$(中心点在$z=\frac{1}{2}$); ⫯, 4(h), $z\sim\frac{1}{6}$(中心点在z=0);
T:○,12(o), $z\sim\frac{1}{4},\frac{3}{4}$; ● 6(i), $z\sim\frac{1}{4},\frac{3}{4}$; T:⊙,6(j), z=0; ◍, 6(k), $z=\frac{1}{2}$.

(2) $ThMn_{12}$ 型结构. $ThMn_{12}$ 型结构[13] 见图 2.22 所示,属四方晶系,空间群为 $I4/mmm$. 点阵常数 $a\approx\sqrt{3}a_0$, $b=a\approx2c_0$, $c\approx a_0$. 每单胞含两个化合式单位,单胞体积 $V\approx4V_0$. 与 $CaCu_5$ 型结构原晶胞的关系见图 8.5 中的虚线所示,在原胞 x-y 平面上取矩形平面作为四方 $ThMn_{12}$ 型结构的 a-c 平面,让 a 轴的长度为长对角线 $\sqrt{3}a_0$, c 轴约为原晶胞的边长 a_0, b 轴为原晶胞的 c 轴方向. $b=0$ 和 1/2 的平面为原晶胞的 $z=0$ 的平面,即 R+2T 平面;$b=1/4$ 和 3/4 为原晶胞的 $z=1/2$ 平面,即 3T 平面,在 $b=0$ 矩形平面的中心的 R 原子被沿 b 轴(即原晶胞的 c 轴)方向的哑铃 2T 原子对替代,而 $b=1/2$ 平面则是矩形的角位置 R 原子被沿 b 轴方向的哑铃 2T 原子对替代,$b\approx2c_0$,经晶胞参数和原子位置的调整,使 $b=a(\approx\sqrt{3}a_0)$,晶体为四方对称性. 在理想情况下 $ThMn_{12}$ 型结构的原子占位与 $CaCu_5$ 型结构的关系见表 8.3,晶面指数与原晶胞和其他衍生化合物的晶面指数的关系为:

$$
\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{1:12t} = \begin{pmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 2 \\ -1 & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}_{1:5} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 1/3 & -1/3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17h}
$$

$$
= \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 2/3 \\ 1/3 & -1/3 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17r} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 2/5 & 0 & 4/5 \\ 2/5 & 0 & -1/5 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{3:29} \quad (8.5)
$$

3. R_3T_{29}型哑铃对 2T 有序替代化合物的晶体结构

含稀土 9.375 at% R 合金,其化合式为 R_3T_{29},即每 5 个 RT_5 晶胞中有两个 R 原子被哑铃 2T 原子对有序替代($n/m=2/5$). 在稀土二元金属间化合物中至今未曾观察到 R_3T_{29}型化合物的存在. 但在 R-Fe 体系中用部分第三组元 M,例如 Ti,V,Cr,Mn,Nb,Mo,Ta,W 等替代能够形成 $R_3(Fe,M)_{29}$型的化合物. $R_3(Fe,M)_{29}$属单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$[14,15]或$A2/m$[16,17],后者比前者多一个消光条件:(hkl),$k+l=2n$. $Nd_3(Fe_{0.955}Ti_{0.045})_{29}$的点阵常数为 $a=10.644$Å,$b=8.585$Å,$c=9.755$Å,$\beta=96.921°$,每单胞含两个化合式单位. $P2_1/c$ 与 $A2/m$ 两种空间群所得的原子分布在实验误差范围内是相同的. $P2_1/c$ 空间群的 4(e)等效点,当 $y=0$,则转变为 $A2/m$ 空间群的 4(i)等效点,$x=0$ 和 $z=0$ 时,$P2_1/c$ 空间群的 4(e)转变为 $A2/m$ 空间群的 4(g);$P2_1/c$ 空间群的 4(e_1)和 4(e_2)等效点的 $x_1+x_2=1$,或相同,同时 y_1+y_2 和 z_1+z_2 均等于 0.5,$P2_1/c$ 的 4(e_1)和 4(e_2)两个等效点转变为 $A2/m$ 空间群的 8(j)等效点.

$R_3(Fe,M)_{29}$是 $m=10$,$n=4$ 的 $CaCu_5$ 型结构衍生的化合物,单胞的体积 $V\approx10V_0$,晶体结构的透视图见图 2.24. 它与 $CaCu_5$ 型结构的关系可用图 8.7 加以说明. 图 8.7(a)为 $CaCu_5$ 型结构在(100)面上的投影. b 方向的基矢长度为$\sqrt{3}a_0$[图 8.7(b)],每 5 个 RT_5 原晶胞中有两个 R 原子被 2T 哑铃对有序替代,图中只标绘出 R 原子和替代 R 原子的哑铃 2T 原子对,哑铃 2T 原子对平行于原晶胞的 z 轴. 稀土 R 与稀土 R 或哑铃 2T 原子对与哑铃 2T 原子对的连线是 RT_5 型结构的[102]方向,在图 8.7 中用点线标出,$R_3(T,M)_{29}$的点阵常数与 RT_5 原晶胞的关系,从图 8.7 可见,在理想情况下,有

$$
\begin{aligned}
a_{3:29} &= \sqrt{(2a_0)^2 + c_0^2} \\
b_{3:29} &= \sqrt{3}a_0 \\
c_{3:29} &= \sqrt{a_0^2 + (2c_0)^2} \\
\beta &= \tan^{-1}(2a_0/c_0) + \tan^{-1}(a_0/2c_0)
\end{aligned}
\tag{8.6}
$$

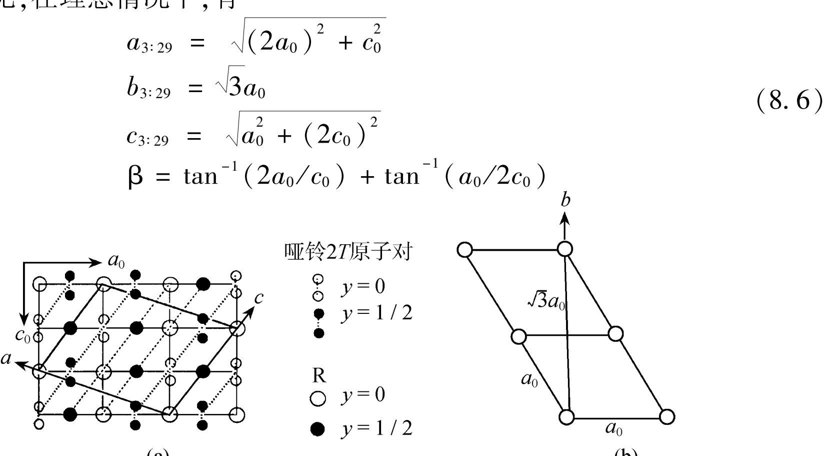


图 8.7　$R_3(T,M)_{29}$晶体结构与 $CaCu_5$ 型结构关系示意图

(a) RT_5 型结构在(100)面上的投影图;(b)沿 RT_5 型结构的 z 轴投影图

$R_3(T,M)_{29}$结构的原子占位及其与 RT_5 原晶胞的关系见表 8.3. 晶面指数与原晶胞及其衍生化合物晶面指数的关系为

$$\begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{3:29} = \begin{pmatrix} -2 & -2 & 1 \\ 1 & -1 & 0 \\ 1 & 1 & 2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h_0 \\ k_0 \\ l_0 \end{pmatrix}_{1:5} = \begin{pmatrix} 2/3 & -2/3 & 1/2 \\ 1 & 1 & 0 \\ -1/3 & 1/3 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17h}$$
$$= \begin{pmatrix} 2/3 & -2/3 & 1/3 \\ 1 & 1 & 0 \\ -1/3 & 1/3 & 2/3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{2:17r} = \begin{pmatrix} 1 & 1/2 & 2 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} h \\ k \\ l \end{pmatrix}_{1:12t} \qquad (8.7)$$

8.1.4　填隙式固溶体

晶胞中的原子数目大于纯溶剂晶胞的原子数目,在晶体结构不变的情况下,溶质原子占据在溶剂原子所形成点阵的空隙.

在金属合金体系,形成填隙式固溶体的条件是溶质原子必须足够小到有可能进入溶剂点阵的空隙,因此作为填隙原子只可能是 H,N,C,B 等半径小的非金属原子,它们的原子半径分别为 0.46Å,0.71Å,0.77Å 和 0.90Å. 其次这些填隙原子与溶剂原子化合能力要比较小,不形成稳定的化合物. 这样作为溶剂的金属原子主要是电负性较大的Ⅷ族过渡金属或富 Ⅷ 族过渡金属化合物. 金属原子刚球密堆积时,存在有两种空隙:半径为 $0.415r$ 的八面体空隙和半径为 $0.225r$ 的四面体空隙(r 为溶剂原子半径). 八面体空隙数目与密堆积原子的数目相等,四面体空隙数目为密堆积原子数目的二倍. 填隙原子尺寸通常比空隙尺寸大,填隙的结果引起晶胞的膨胀.

填隙固溶体对母体性能的影响是显著的,金属合金填隙固溶体是功能材料的重要研究内容,奥氏体是 C 填隙在面心立方结构 γ-Fe 的八面体空隙,填隙量约为10%的填隙固溶体,C 的填隙使 γ-Fe 相稳定. C 在体心立方 α-Fe 中的填隙量很少. 同时,N 也可以填隙在 α-Fe 和 γ-Fe 中形成填隙固溶体. 优质储 H_2 材料 $LaNi_5H_6$是 H 填隙在 $LaNi_5$ 金属间化合物中的填隙相,经中子衍射[18,19]和核磁共振法[20,21]研究表明,H 填隙在 $LaNi_5$ 结构中9 个四面体空隙中的6 个. 对于稀土 R 富过渡族 T(T = Fe,Co 等)金属间化合物填隙固溶体 $R_2Fe_{17}X_\delta$[22],$R(Fe,M)_{12}X_\delta$[23]和$R_3(Fe,M)_{29}X_\delta$[24](X = H,C,N;M = Ti,V,Cr,Mn,Nb,Mo 等),由于 N,C,H 原子填入“RFe_5”衍生化合物的空隙位置,改善了它们的永磁性能. 在金属间化合物中,填隙固溶体经常作为改善母体性能的一种途径.

对于无机化合物也存在填隙固溶体,由于无机化合物必须保持电中性,当离子填入时,其他离子的价态必须变化,所以填隙固溶体通常发生在含过渡金属离子的化合物中. 例如,具有 ReO_3 型结构(见图 8.2)的 WO_3,MoO_3 等化合物,在其配位

数为 12 的空隙位置中,可填入不同数量的碱金属、碱土金属、稀土金属、氢或铵等不同离子. 随着填隙离子量的增加,W 和 Mo 离子的价态将随之下降,其物理性能也随之改变. 无机化合物形成填隙固溶体的另一种情况,当离子半径相近的低价离子替代高价离子时,多余的离子填入母相的空隙. 例如,$LiIO_3$ 在 $Mg(IO_3)_2$ 中的固溶体. 六配位的 Li^+ 和 Mg^{2+} 离子半径分别为 0.76Å 和 0.72Å. $Mg(IO_3)_2$ 的空间群为 $P6_3$,每单胞含 1 个化合式单位[25]. Mg^{2+} 离子无序地占据 2(a) 等效点的一半位置,2I 和 6O 分别占据 2(b) 和 6(c) 等效点. α-$LiIO_3$ 与 $Mg(IO_3)_2$ 具有同构型结构[26,27],当 $2Li^+$ 替代 $1Mg^{2+}$ 形成以碘酸镁为基的 $Mg_{1-x}Li_{2x}(IO_3)_2$ 填隙固溶体时,Li^+,Mg^{2+} 和空位在 2(a) 等效点随机分布[28]. 又如 LiCl 和 $MgCl_2$,虽然两者的晶体结构并不相同,然而 LiCl 在 $MgCl_2$ 中可形成填隙式局部固溶体. LiCl 具有 NaCl 型结构,空间群为 $Fm3m$. $MgCl_2$ 属 $CdCl_2$ 型结构[2],空间群为 $R\bar{3}m$. 它们之间存在着密切的几何关系. Cl^- 离子在这两种结构中都是按立方密堆积排列的,同时阳离子在这两结构中都是占据八面体位置. 在 LiCl 的结构中,八面体的位置全部被占满,而在 $MgCl_2$ 的结构中则只占据其中的一半. 为保持化合物的电中性,当两个 Li^+ 离子替代 1 个 Mg^{2+} 离子时,其中一个 Li^+ 离子占据被替代的 Mg^{2+} 离子的位置,而多出的另一个 Li^+ 离子则进入空的八面体配位的空隙,形成填隙式固溶体.

某些金属元素,特别是过渡金属、镧系金属等与非金属元素 H,B,C,N 等化合力较强可形成确定化学组成,结构与性能都不同于母体的填隙结构化合物. 它们除具有良好的导电性外,通常脆而难熔,硬度很高,某些体系在技术上具有重要应用.

过渡金属、镧系金属的晶体结构有面心立方密堆积、六角密堆积和体心立方等三种结构. 它们可形成的填隙结构类型和形成的几何条件见表 8.4.

表 8.4　填隙结构类型和几何条件

金属元素 M 的结构	非金属原子 X 配位数	X 占位	结构类型	$r_x : r_M$ 临界半径比
立方密堆积	六配位八面体	全部八面体间隙	NaCl 型	0.41
	四配位四面体	全部四面体间隙	CaF_2 型	0.23
		一半四面体间隙	闪锌矿型	0.23
六角密堆积	六配位八面体	全部八面体间隙	NiAs 型	0.41
	四配位四面体	一半四面体间隙	纤锌矿型	0.23
体心立方结构	六配位畸变八面体			0.41
	四配位畸变四方体	2/3 四面体间隙	TaH 正交结构	0.29

8.1.5　缺位式固溶体

固溶体单胞中的原子数小于纯溶剂单胞的原子数,这类固溶体作为溶剂的只

能是化合物. 在金属合金体系中,当元素 B 溶入 A_mB_n 化合物中时,B 仍占据 A_mB_n 化合物中 B 原子应占据的位置,而属于 A 元素的部分位置空着,形成化合式为 $A_{m-\delta}B_n$ 的缺位固溶体. 例如$InNi_{2-\delta}$属 $B8_2$ 型结构,空间群为 $P6_3/mmc$,理想化合式为 $InNi_2$,每单胞含两个化合式单位[2In 占据 2(c),4Ni 占据 2(a)和 2(d)],当 In 过量时,它形成在 2(a)和 2(d)等效点位置随机缺 Ni 原子的缺位式固溶体. $NiTe_2$ 属 CdI_2 型结构,空间群为 $P\bar{3}m1$,每单胞含 1 个化合式单位,当 Ni 含量增加时,在 2(d)等效点位置随机缺 Te 原子,形成缺位式固溶体. AlNi β 相的富 Al 部分和 GaCoβ 相的富 Ga 部分也分别形成缺 Ni 和 Co 的缺位式固溶体.

在无机化合物中,当形成缺位固溶体时,对于离子键或共价键化合物,为保持化合物的电中性,与填隙固溶体相同,一种情况是部分离子的价态必须随之发生变化. 例如磁黄铁矿,其理想成分应为 FeS,属 NiAs 型结构,空间群为 $P6/mmc$,每单胞含两个化合式单位,2Fe 和 2S 分别占据 2(a)和 2(c)等效点,S 按六角密堆积排列,Fe 占据全部八面体空隙. 磁黄铁矿通常含有过量的 S^{2-} 离子,过量 S^{2-} 离子仍按六角密堆积排列,八面体空隙除被 Fe 占据外,仍留有部分空缺,为保持化合物的电中性,部分 Fe^{2+} 转变为 Fe^{3+} 离子. 在晶体点阵中形成 Fe 位部分空缺的 $Fe_{1-x}S$ 缺位式固溶体. 氧化亚铁的理想化合式为 FeO,属 NaCl 型结构,常见的氧化亚铁存在大量过量的氧,过量的氧仍按立方密堆积排列,部分 Fe 的位置无规空缺. 形成部分 Fe^{2+} 被氧化为 Fe^{3+} 的 $Fe_{1-\delta}O$ 缺位式固溶体. 另一种情况是离子半径相近的高价离子替代了低价离子,在晶体点阵中产生部分空位. 例如 $Mg(IO_3)_2$ 替代部分 α-$LiIO_3$,1 个 Mg^{2+} 离子替代 2 个 Li^+ 离子,其中 1 个 Li^+ 的位置被 Mg^{2+} 占据,另一个为空位,形成以 α-$LiIO_3$ 为基的 $Li_{1-x}Mg_{x/2}IO_3$ 缺位式固溶体. $MgCl_2$ 在 LiCl 中固溶过程,从 LiCl 的氯化钠型结构中移去两个 Li^+ 离子并为 1 个 Mg^{2+} 离子和一个空位所取代,形成以氯化锂为基的 $Li_{1-x}Mg_{x/2}Cl$ 的缺位固溶体.

这里应该提及的是除了缺位固溶体外,还存在着一类缺位化合物. 例如 γ-Fe_2O_3和γ-Al_2O_3等氧化物属 AB_2X_4 尖晶石型结构,立方晶系,空间群为 $Fd3m$. 每单胞含 8 个化合式单位,即 8A + 16B + 32X. 8A,16B 和 32X 分别占据 8(a),16(d)和 32(e)等效点. A 离子近邻有 4 个 X 离子,组成四面体配位;B 离子近邻有 6 个 X 离子,组成八面体配位;X 离子近邻为 1A + 3B. 如图 8.8 所示. 在 γ-Al_2O_3 或 γ-Fe_2O_3 的结构中,每个单胞含 32 个氧离子, 即含化合式单位为 $10\frac{2}{3}$. 完全按照尖晶石型结构排列,占据 $Fd3m$ 空间群的 32(e)等效点;为保持电中性,与其相应的则只有$21\frac{1}{3}$个的 Al^{3+} 离子或 Fe^{3+} 离子,它们无规则地分布在尖晶石型结构中的 A 和 B 阳离子所占据的 8(a)和 16(e)等效点的 24 个位置上,每单胞有 $2\frac{2}{3}$个阳离子位置随机空缺,形成缺位化合物.

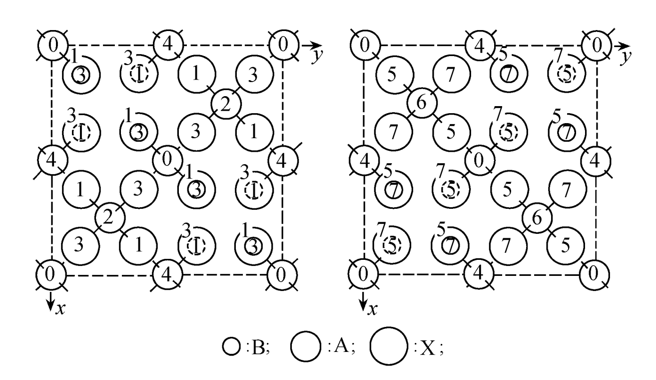


图 8.8　AB_2X_4 尖晶石型结构沿 z 轴的投影图

圆圈内的数字表示以 $\frac{1}{8}c$ 为单位的高度.

8A($z=0$, 1/4, 1/2, 3/4) ×2; 16B($z=1/8$, 3/8, 7/8) ×4; 32X($z=1/8$, 3/8, 5/8, 7/8) ×8

为明了起见,晶胞分上、下两部分示出,且只标出 A 离子的配位情况

§8.2　固溶体类型和原子位置的实验测定

8.2.1　固溶体类型的测定

不同类型固溶体的区别,在于每单胞所含的原子数 n,如果 n 等于理想化合式的原子数为替代式固溶体,n 大于理想化合式所含的原子数为填隙式固溶体,n 小于理想化合式所含有的原子数为缺位固溶体

$$n = \frac{N_0 \rho V}{\bar{A}} = \frac{\rho V}{1.6605\bar{A}} \tag{8.8}$$

式中 N_0 为阿伏伽德罗常数 6.0221367×10^{23}/mol. ρ 为试样密度(g/cm³),V 为单胞体积(Å³),$\bar{A}$ 为平均原子量,A_i 为 i 种原子的原子量,p_i 为 i 种原子的克原子百分数

$$\bar{A} = \sum_i A_i p_i \tag{8.9}$$

因此,根据实验测得的精确的点阵常数和晶体的密度就可以判断固溶体所属的类型.

在 Al-Ni 二元系中 β 相和 δ 相都存在着广泛的固溶区,在固溶区内晶体密度和点阵常数随成分的变化的研究,就是测定固溶体类型的一个很好例子[29,30].

(1) Al-Ni 系 β 相的理想化学式是 AlNi,属 CsCl 型结构,Al 和 Ni 原子分别有序占据立方体的体心和体角位置,β 相固溶区均匀成分范围为 45.25 ~60.1 at% Ni,在这一固溶区范围内点阵常数和密度随成分的变化见表 8.5 和图 8.9.

表 8.5　Al-Ni 二元系 β 相点阵常数、密度和每单胞原子数

at% Ni	点阵常数 a/Å	密度/(g·cm^{-3})		单胞原子数
		测量值	计算值[1)]	
60.1	2.8638	6.50	6.50	2.00
57.7	2.8704	6.40	6.35	2.01
54.55	2.8784	6.16	6.16	2.00
53.2	2.8823	6.07	6.07	2.00
51.45	2.8856	5.95	5.97	1.99
49.79	2.8870	5.91	5.90	2.00
49.58	2.8872	5.90	5.89	2.00
48.9	2.8847	5.88	5.87	2.00
48.4	2.8808	5.76	5.88	1.96
46.6	2.8726	5.52	5.84	1.89
45.25	2.8672	5.35	5.82	1.84

1) 按替代式固溶体每单胞含 2 个原子计算.

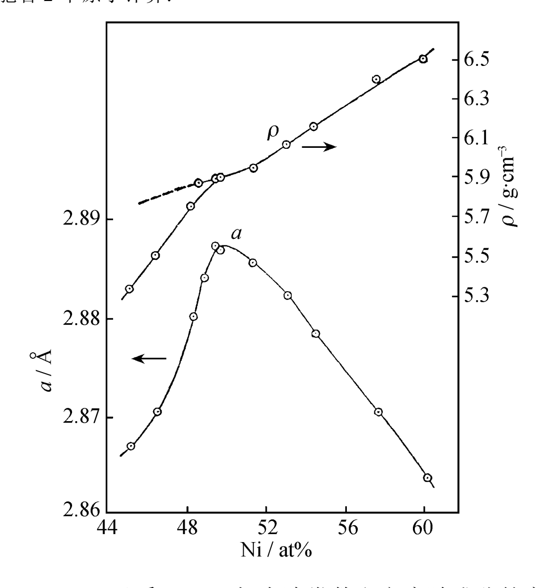


图 8.9　Al-Ni 二元系 β-AlNi 相点阵常数和密度随成分的变化

由图 8.9 可见,β 相的点阵常数在理想化合物成分 AlNi 有一最大值. 密度随 Al 含量的增加而下降,但当 Al 含量超过 50at% 时,密度随成分下降加速,存在拐点. 每单胞原子数在理想成分 AlNi 的富 Ni 一端恒定为 2,而在富 Al 一端,随 Al 含量的增加而减少.

根据这一实验结果,可以认为在 β 相区内存在着两种类型的固溶体,即在理想成分富 Ni 一端为替代式固溶体,而富 Al 一端为缺位固溶体. 在富 Ni 一端,由于 Ni 的原子半径比 Al 的小,原子量比 Al 的大,因而当 Ni 替代 Al 时,单胞体积(即点

阵常数)随 Ni 成分增加而下降,而密度则随 Ni 含量的增加而增加. 每单胞原子数不变为 2. 在富 Al 一端,形成缺位式固溶体,随着 Al 含量的增加,Al 并不替代晶胞中的 Ni,而是占据晶胞中 Al 原子应占据的等效位置,让应由 Ni 原子占据的位置空缺. 因此富 Al 端点阵常数不但不随 Al 含量的增加而加大(如果是替代式固溶体的话则应增大),而是随之而减小,其密度加速减小,每个单胞中的平均原子数小于 2.

Ga-Co 二元系的 β 相(GaCo)的固溶区,也存在相同的结构特征[31],图 8. 10 是 β 相点阵常数随成分的变化. 在富 Co 区,点阵常数随 Co 含量的增加而下降,形成替代式固溶体. 在富 Ga 区,点阵常数随 Ga 含量增加而减小,Ga 的原子半径比 Co 大,形成缺位式固溶体. 随着淬炼温度的升高,点阵常数下降,表明 β 相的空缺随之增多,β 相的铁磁性能随着淬炼温度的增高而提高,可能由于点阵中空缺增多所导致的结果.

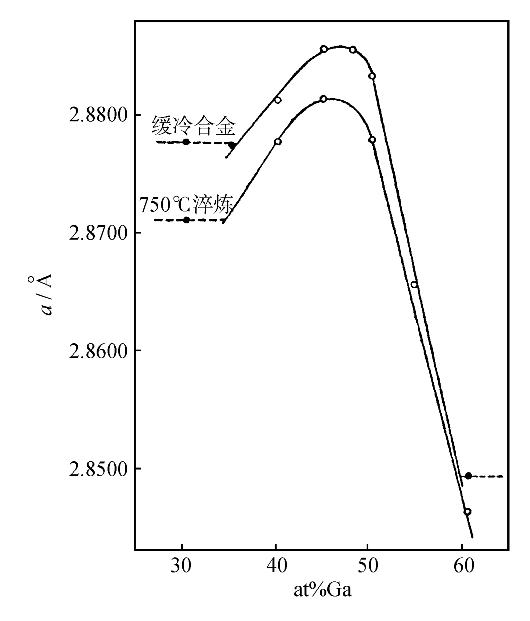


图 8. 10　Ga-Co 系 β 相在不同热处理条件下,点阵常数随成分的变迁

○——单相区; ●——两相区

(2) Al-Ni 系统 δ 相的理想成分是 Ni_2Al_3,属三角晶系,每个单胞内含有两个 Ni 原子和三个 Al 原子,其结构如图 8. 11 所示. 晶体由三个赝立方体(β 相)所组成,赝立方体的角位置由 Al 原子占据,图 8. 11 中用空圈表示,在赝立方体的心位置上,则每三个心位置上只有两个被 Ni 原子占据,用实圈表示,有一个有规则地空缺着,即图中用粗线标出的一个赝立方体中心,用花圈表示的位置. δ 相固溶区的均匀范围为 38. 5 ~42. 2 at% Ni,在这一相区内点阵常数、密度、每单胞所含的原子数随成分的变化见表 8. 6. 单胞体积和密度随成分的变化见图 8. 12.

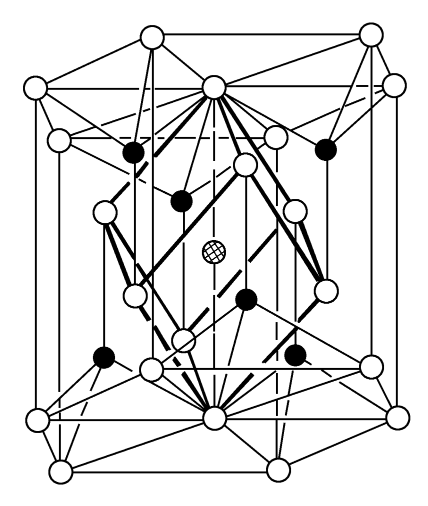


图 8.11　Ni_2Al_3 的晶体结构

空圈 ○ 为 Al;实圈 ● 为 Ni; 花圈 为空缺

表 8.6　Ni_2Al_3 相区的点阵常数,密度和每单胞的原子数

合金成分 at% Ni	a/Å	c/Å	V/Å^3	ρ_{obs}/(g· cm^{-3})	每单胞原子数		
					总数 n	n_{Al}	n_{Ni}
38.88	4.0388_3	4.8954_6	69.1569	4.71_6	5.00	3.06	1.94
39.11	4.0357_8	4.8943_8	69.0372	4.73_3	5.00	3.04	1.96
39.35	4.0338_8	4.8923_8	68.9441	4.73_5	4.99	3.03	1.96
39.77	4.0320_4	4.8908_0	68.8589	4.76_0	4.99	3.01	1.98
40.18	4.0332_8	4.8943_7	68.9516	4.79_1	5.01	3.00	2.01
40.32	4.0341_4	4.8956_0	68.9983	4.80_5	5.02	3.00	2.02
40.44	4.0344_8	4.8974_8	69.0365	4.81_5	5.03	3.00	2.03
40.70	4.0360_2	4.8999_2	69.1236	4.84_9	5.06	3.00	2.06
40.87	4.0369_3	4.9017_6	69.1807	4.86_4	5.07	3.00	2.07
41.53	4.0389_4	4.9074_5	69.3293	4.92_1	5.12	2.99	2.13
41.92	4.0399_5	4.9103_7	69.4067	4.97_2	5.16	3.00	2.16

从表 8.6 和图 8.12 可以看出,在 δ 相固溶区内点阵常数 a,c 和晶胞体积在理想成分 Ni_2Al_3 都存在最小值,密度随成分的变化总趋势是随 Ni 含量增加而递增,在理想成分处有一转折点. 其递升率在理想成分富 Ni 一端比富 Al 一端大得多. 在固溶区内 Ni 含量小于 40at% 一边每单胞的原子数为 5,而当 Ni 含量超过 40at% 一边,则每单胞所含的原子数随 Ni 含量增加而递增,超过理想原子数 5. 这些实验事实说明在 δ 相固溶区内也存在两种固溶体类型,在理想成分 Ni_2Al_3 富 Al 一端为替位式固溶体,过量的 Al 替代 Ni. 而在富 Ni 一端为填隙式固溶体,多余的 Ni 填充到图 8.11 花圈所示位置.

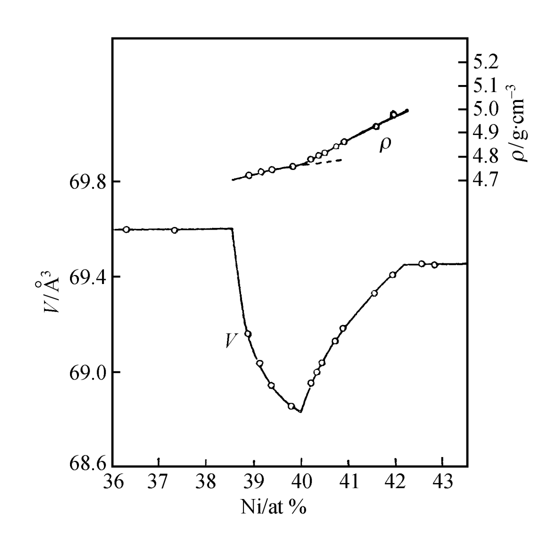


图 8.12　Ni_2Al_3 晶胞体积和密度对成分的关系

V. 晶胞体积；ρ. 密度

8.2.2　固溶体原子位置的测定

从晶体的密度和点阵常数精确测定,可以确定固溶体属于哪一种类型. 对于复杂化合式的晶体,溶质原子替代哪一种原子,填隙什么位置,或晶体点阵中哪些位置空着,这些虽然一方面可以从晶体的性质及结构特点提供有价值的信息. 例如在离子晶体中,阴阳离子电价中和,阳离子应被阴离子所包围,以及鲍林规律,键价理论和分子筛结构特点等,对考虑溶质离子可能占据的位置和可能填隙的位置,具有重要的参考价值. 然而,最终必须根据衍射强度来确定原子的位置.

Al-Ni 体系的 δ 相,理想化合式为 Ni_2Al_3. δ 相的空间群是 $D_{3d}^3-P\bar{3}m1$,三个 Al 原子占据着晶胞的(000),$\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z_1\right)$,$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \bar{z}_1\right)$位置,2 个 Ni 占据$\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z_2\right)$,$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \bar{z}_2\right)$位置,在 δ 相固溶区内富 Ni 一端属填隙式固溶体,参考文献[30]以合金成分为 41.53 at% Ni 试样,测量衍射线相对强度,并与不同类型的固溶体的计算强度进行比较. δ 相结构有两个原子参数 z_1 和 z_2,为了避免原子参数的影响,选择衍射强度与参数无关的($hk0$)型衍射线进行比较.

如为填隙固溶体,合金成分为 41.53 at% Ni,则单胞内含有 3 个 Al 原子和 2.13 个 Ni 原子,如果多余的 0.13 个 Ni 原子占据$\left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right)$,即图 8.11 的花圈所示的位置,$f_{Al}$,$f_{Ni}$分别是 Al 原子和 Ni 原子的原子散射因数,则($hk0$)衍射线的结构因数 F_i 为

$$F_i = f_{Al}(1 + A) + f_{Ni}(0.13 + A) \quad (8.10)$$

其中

$$A = 2\cos\pi(h + k)\cos\frac{\pi}{3}(h - k)$$

如为替代式固溶体,则每单胞内含有2.92个Al原子和2.08个Ni原子,其结构因数F_r为

$$F_r = f_{AN}(1 + A) + f_{Ni}A \quad (8.11)$$

其中

$$f_{AN} = (2.92f_{Al} + 0.08f_{Ni})/3$$

如为空位式固溶体,则晶胞内含有2.82个Al和2个Ni原子,有0.18个Al位置空缺着,其结构因数F_v为

$$F_v = f_{AV}(1 + A) + f_{Ni}A \quad (8.12)$$

其中

$$f_{AV} = \frac{2.82}{3}f_{Al}$$

对于F_i,F_r或F_v,面指数只影响结构因数中的A值,而A值只有两种可能:当$h^2 + hk + k^2 = 3n$时,$A = 2$;当$h^2 + hk + k^2 = 3n + 1$(n为整数)时,$A = -1$. 因此,从三种假设所计算出来的相对强度比例只有两组,实际上从每一组中各选一条衍射线来作比较即可说明问题. 表8.7列出的是从每组中各选两条衍射线来作强度比较,表中的数值是以$(31\bar{4}0)$作标准,三种固溶体类型的强度计算值与观察值调整到相等.

表8.7　Al-Ni二元系δ相富Ni固溶区衍射线观察强度与计算强度的比较

$hkil$	I_{obs}	I_{calc}		
		填隙	替代	空缺
$10\bar{1}0$	55.9	53.0	53.0	53.0
$11\bar{2}0$	336.3	344.3	246.9	229.0
$22\bar{4}0$	166.3	165.9	118.8	118.3
$31\bar{4}0$	22.6	22.6	22.6	22.6

X射线衍射强度测量的结果,完全证实了从点阵常数、密度随成分的变化所获得的结论. 在理想成分Ni_2Al_3富Al的一边,Al原子无规地替代Ni原子,形成替代式固溶体. 而在富Ni一边,Ni原子无规地填充到原来理想结构中所空出的赝立方体的心位置上形成填隙式固溶体.

§8.3　金属合金固溶体的有序化和超结构

大量的替代式固溶体当温度降低时会发生有序化转变,有序化过程是从不同

原子统计分布的状态向不同原子分别占据晶格中不同亚点阵的转变. 例如,组分为 AB 的合金,在无序分布状态,A 与 B 原子无区别地占据在某一点阵,晶体学上的等效晶面都是由彼此统计上相同的原子所组成. 当温度降低到一定值时,某一种原子,例如 A,开始优先占据晶格中的某一亚点阵位置;而另一种原子,例如 B,则优先占据另一亚点阵,形成部分有序结构,这时富 A 原子的晶面与富 B 原子的晶面交替排列. 当温度下降到足够低时,各个亚点阵仅为同一种原子所占据,形成了完全有序的固溶体. A 原子面与 B 原子面交替,相同晶面间的距离为无序状态的两倍(或其他整数倍). 因此,对于有序结构,在布拉格衍射图谱上就会出现超结构衍射线. 完全有序化过程的温度称为无序 - 有序转变温度或有序化温度. 有的合金甚至到熔化的温度,仍然保持着完全有序状态,不存在相应的无序结构.

无序 - 有序转变不仅仅发生在化学配比成分的合金,还可以发生在其他成分,同时有序化温度与合金的成分有关. 除了固溶体的组分有序以外,还可能由于空位的有序而形成的超结构. 无序 - 有序转变有两种情况,一种是跃变式的,属一级相变. 另一种是连续过程的变化,属二级相变.

早在 1915 年,库尔诺阔夫(Курноков)[32]用热分析法和测量电阻、硬度、电阻温度系数等方法研究 Cu-Au 二元系合金时,发现相当于 Cu_3Au 及 CuAu 成分有固态相变存在. 1919 年塔曼(Tammann)[33]观察到,Cu 在 Cu-Au 合金中只有在 Cu 含量超过 50at% 时才能被硝酸所溶解. 由于 Cu 溶于硝酸,而 Au 不被溶解,从而得出结论,在化学计量成分 CuAu 处,Cu 原子和 Au 原子是有序地排列着的,这些早期关于有序化的判断是很间接的. 伯恩(Bain)在 1923 年[34]以及约翰逊等[35]在 1925 年用 X 射线衍射的方法,在衍射照片上第一次观察到,除了无序相所产生的基本线外,还出现强度较弱的超结构线,这有力地证实了原子的有序化,形成了超结构相.

8.3.1　合金相超结构基本类型

大多数的超结构与金属的三种基本结构类型(面心立方 *A*1 型、体心立方 *A*2 型和六角密堆积 *A*3 型)有关.

1. 从无序的 *A*1(f c c)结构,空间群为 $Fm3m$,有序化而形成的超结构

Cu-Au 二元系在高温形成一系列替代式连续固溶体,Cu 原子与 Au 原子统计地占据面心立方的点阵,属 *A*1 型结构. 经不同温度长时间的热处理后,整个二元系可出现六种不同的相组成,见图 8.13. 其中有四种相结构是由于 Cu 与 Au 原子的有序排列,而形成的超结构,分别属于 $L1_2$ 型、$L1_0$ 型和 $L1_0V_W$ 型结构类型[36]. 此外无序的 *A*1 型结构还可转变为 $L1_1$ 有序相.

(1) $L1_2$ 型超结构,空间群为 $Pm3m$. Cu-Au 系的合金在低于 170℃ 经一年恒温处理,缓冷至室温的合金,在成分为 20 ~ 37.5at% Au 存在 Cu_3Au 相,成分为

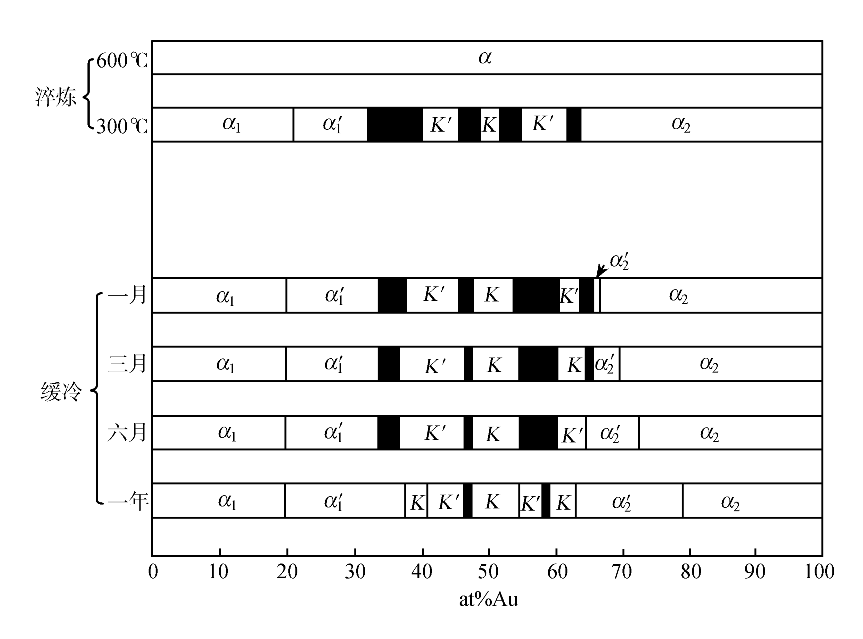


图 8.13 Cu-Au 二元系的相区分布

α_1 为以 Cu 为基的固溶体,属 $A1$ 型结构;α'_1 为相当于 Cu_3Au 的 $L1_2$ 型超结构;

α_2 为以 Au 为基的固溶体,属 $A1$ 型结构;α'_2 为相当于 $CuAu_3$ 的 $L1_2$ 型超结构;

K 为相当于 CuAuI 的 $L1_0$ 型超结构;K'为相当于 CuAuII 的 $L1_0V_W$ 型超结构;

■为两相区

63～79at% Au存在 $CuAu_3$ 相. 由于原子的有序,由空间群为 $Fm3m$ 的无序固溶体($A1$ 型)转变为空间群 $Pm3m$ 的有序相($L1_2$ 型结构),分别由 1 个 Au(或 Cu)有序占据立方单胞的角位置(000),3 个 Cu(或 Au)占据立方单胞的面心位置$\left(\frac{1}{2}\,0\,\frac{1}{2}\right)$,$\left(\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\,0\right)$和$\left(0\,\frac{1}{2}\,\frac{1}{2}\right)$,图 8.14(a)与(b)分别为无序相和有序相的晶体结构,(c)为衍射图谱的比较.

Cu_3Au 的无序-有序转变温度为 393℃,它随成分偏离理想化学配比而降低. 具有 $L1_2$ 型超结构的合金体系很多,可参阅参考文献[37,38]. 例如 $AlCo_3$, $AlNi_3$, Al_3U, $AlZr_3$, $CaPb_3$, $CaSn_3$, $CaTl_3$, $CoPt_3$, Co_3V, Cr_3Pt, Cu_3Pt, $FeNi_3$, $FePd_3$, $FePt_3$, $GaNi_3$, Ga_3U, $GeNi_3$, Hg_3Zr, In_3U, $LaPb_3$, $LaSn_3$, $MnNi_3$, $MnPt_3$, Ni_3Pt, $PbPd_3$, Pb_3Pr, Pt_3Sn, Pt_3Ti, Pt_3Zn, Si_3U, Sn_3U, $TiZn_3$, Tl_3U 等.

(2) $L1_0$(CuAuⅠ)超结构. 在 Cu-Au 二元系中在低于临界温度经一年退火热处理,其成分为 47.5～54.5at% Au,以及 37.7～40.7at% Au 和 58.7～63.2at% Au 的合金,形成 $L1_0$ 型超结构. 如图 8.15 所示,其理想化合式为 CuAu,垂直于 z 轴,

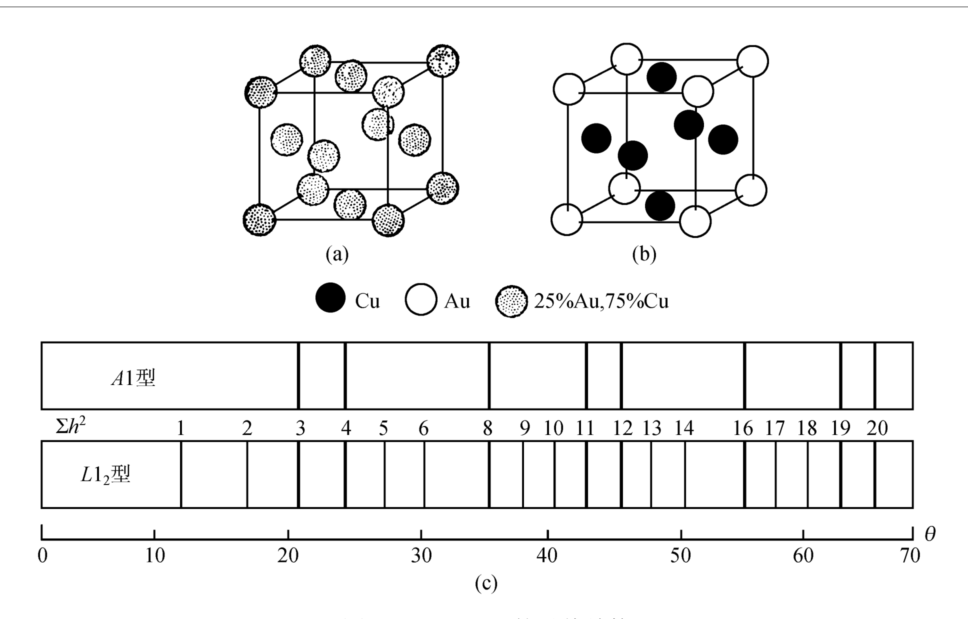


图 8. 14　Cu_3Au 的晶体结构

(a)无序相 *A*1 型结构;(b)有序相 $L1_2$ 型结构;(c)Cu*K*α 辐射无序相与有序相粉末衍射图谱比较

由纯 Cu 和 Au(非化学配比成分相应为富 Cu 或富 Au)组成的原子面交替排列. 每个原子的近邻配位数为 12,即每个原子最近邻有八个异种原子(上下平面)和四个同种原子(同一平面). 由于原子的有序排列,导致轴比 c/a 偏离 1,其结构从立方转变为四方晶系.

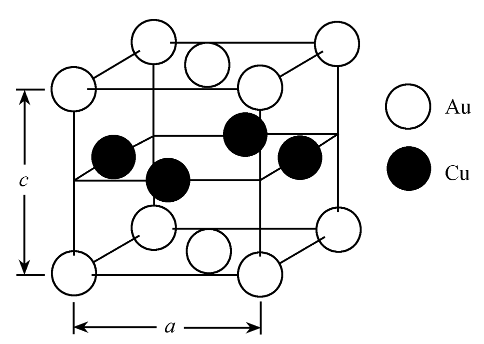


图 8. 15　CuAu Ⅰ($L1_0$ 型)超结构

除了 CuAuI 外,具有这类超结构的合金很多[37,38]. 例如 AgTi, AlTi, BiNa, CdPt, CoPt, CuTi, FePd, FePt, HgPd, HgPt, HgTi, HgZr, NiPt, PtZn 等.

(3) $L1_0V_W$ 型(CuAuII)超结构. 成分在 CuAu 附近,温度在 385 ~410℃之间,以及成分为 37. 5 ~45. 5*at*% Au 和 60. 2 ~63. 5*at*% Au,在 200℃以下长时间热处理后缓冷至室温的合金,具有长周期的 CuAuII 有序结构[36]. CuAuII 型的有序结构

是 CuAuI 结构经堆垛层错而产生的. 把 CuAuI 的结构作为基本单胞,N 为堆垛层错周期数. 假如沿 $\boldsymbol{b}$ 轴方向,在每隔 $N/2$ 个基本单胞的(010)面上产生一层错矢量 $1/2(\boldsymbol{a}+\boldsymbol{c})$,则在层错平面的两边,Cu 和 Au 原子易位,两次层错矢量的运用将使原子回复至层错前的原来位置. CuAuII 超结构见图 8.16.

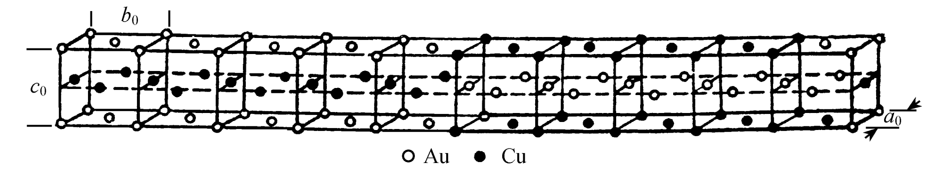


图 8.16 CuAuII($L1_0V_W$ 型)超结构

CuAuII 结构属正交晶系,空间群为 $D_{2h}^{28}-Imam$,所有原子都占据 4(e)($mm2$)等效位置,其晶胞参数 $a=a_0$,$b=Nb_0$,$c=c_0$;a_0,b_0,c_0 是 CuAuI 结构的晶胞参数,其中堆垛周期数 N 常见的有 10,此外,还观察到 $N=12,14$ 等[36].

(4) $L1_1$ 型超结构. 在 Pt-Cu 二元体系中成分接近 CuPt 的合金,在无序状态具有面心立方结构,当完全有序时,垂直于体对角线的(hhh)晶面,是由纯 Pt 和纯 Cu 所组成的晶面相间排列. 其晶体结构为菱形(三角)晶系. 空间群为 $R\bar{3}m$, Cu 和 Pt 分别占据 1(a) +3(c)和 1(b)和 3(d)如图 8.17(a)所示,每种原子的近邻有 6 个异种原子和 6 个同种原子. 与无序状态近邻配位情况相同,有序化过程不增加近邻异种原子的数目.

当 Cu 组分超过 50at% 时,Cu 原子无序地替代 Pt 平面上的 Pt . 但当 Pt 原子超过 50at% 时,Pt 原子就不是无序地替代 Cu 平面上的 Cu,而是有规则地替代. 在这一平面上使 Pt 的周围均为 Cu 原子,形成 Cu_3Pt_5 型的超结构,在(hhh)平面上 Pt 原子的排列,见图 8.17(b).

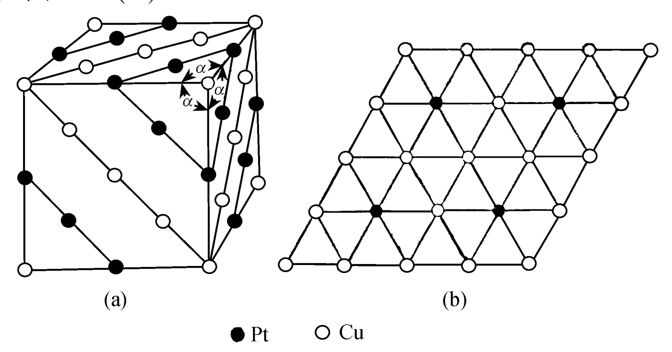


图 8.17 Cu-Pt 二元系超结构

(a) CuPt,$L1_1$ 型超结构;(b) Cu_3Pt_5 型超结构的(hhh)单层原子分布

2. 从 $A2$(b c c)结构形成的超结构

(1) $B2$ 型(或 β 黄铜)超结构. $B2$ 型结构是一系列有序合金中常见的最简单

的结构之一,其理想化合式为 AB. 在无序状态,合金中不同原子(例如 A 和 B)按相同的概率占据体心立方点阵属 *A*2 型结构[如图 8.18(a)];在有序状态,某一种原子(例如 A)占据立方晶格的体心位置,而另一种原子(例如 B),占据立方体的角位置,形成 CsCl *B*2 型结构[如图 8.18(b)].

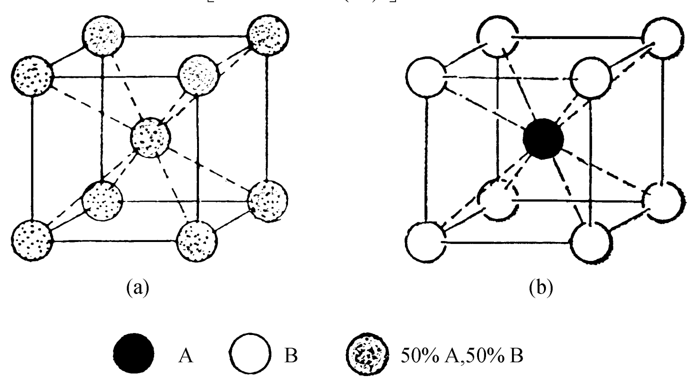


图 8.18　AB 化合物的晶体结构

(a)体心立方 *A*2 型无序相;(b)简单立方 *B*2 型有序相

成分范围为46 ~49at% Zn 的 Cu-Zn 合金,是这一超结构的典型代表. 因此,这类超结构也称 β 黄铜型结构. 49at% Zn 合金的有序转变温度 T_c 为 742K,T_c 随合金的组分偏离理想化合式而下降,具有这一类型超结构的合金很多[38],如 CuBe, CuPd, AgZn, AgMg, FeAl, FeCo, AlNi 等.

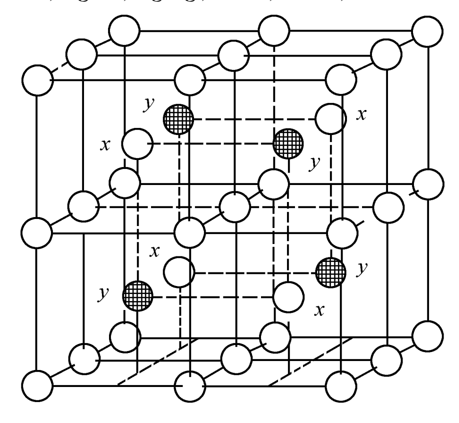


图 8.19　Cu_2MnAl 的晶体结构

(2) *DO*₃ 型(或 Fe_3Al)超结构. DO_3 型超结构的理想化合式为 A_3B,其典型代表是 Fe_3Al. 它是由 Al 在 α-Fe 中无序固溶体(*A*2 型结构),经 Fe 和 Al 两种原子有序化而形成的. 有序相的晶胞由 8 个体心立方堆积而成,如图 8.19 所示. 每单胞含 4 个化合式单位即 12Fe + 4Al, 8Fe 占据 8 个体心立方的角位置,8 个体心位置由 Fe 与 Al 有序分布,4Fe 和 4A1 分别占据图 8.19 的 x 和 y 位置. 有序相的空间群转变为 *Fm*3*m*. 立方体的点阵常数增大一倍,单胞体积为原来无序相的 8 倍. Fe_3Si, Li_3Bi, Li_3Sb, Li_3Pb, Li_3Hg, Mg_3La, Mg_3Pr 等具有 DO_3 型超结构.

(3) $L2_1$ 型超结构. $L2_1$ 型超结构的理想化合式为 A_2BC,它与 DO_3 型超结构关系密切,化合式为Cu_2MnAl的休斯勒(Heusler)合金是 $L2_1$ 型结构的典型代表. 每单胞含 4 个化合式单位,即 8A + 4B + 4C. 图 8.19 的 8 个小立方体的角位置被

Cu(A)占据,8 个小立方体的体心 x 和 y 位置交替地被 Mn(B)和 Al(C)原子占据,即 4Mn 与 4Al 分别占据图 8.19 的 x 与 y 位置. 空间群为 $Fm3m$,Mn 与 Al 的最近邻有 8 个 Cu 原子.

一系列具有铁磁性能和热弹性能的休斯勒合金,如 Cu_2MnSn,Cu_2CoSn,Cu_2FeSn,Cu_2NiSn,Cu_2MnIn,Cu_2MnGa,Cu_2NiAl,Zn_2CuAu,以及 Ni_2TiAl,Ni_2MgSb,Ni_2MgSn,Co_2MnSn,Mg_2LiT1 等均具有 $L2_1$ 超结构.

(4)$D5_{13}$型(Ni_2Al_3)空位有序超结构. $D5_{13}$型超结构是 $B2$ 型结构递变而来的,每单胞含 1 个化合式单位,即 3Al + 2Ni. 可以把它看成由三个立方体所组成,在立方体的角位置由 Al 原子占据,三个立方体中只有两个体心位置被 Ni 原子所占据,另一个有规律地空缺着. 由于空位的有序分布,晶体转变为三角晶系,空间群为 $D_{3d}^3-P\bar{3}m1$. 三个 Al 原子占据三角晶系晶胞的(000),$\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ z_1\right)$,$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \bar{z}_1\right)$位置,即等效点系的 1(a) + 2(d),它们相当于立方体的角位置. 两个 Ni 原子占据着$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ z_2\right)$,$\left(\frac{2}{3}\ \frac{1}{3}\ \bar{z}_2\right)$位置,即等效点系 2(d),相当于立方体的心位置. 另一个立方体的心位置$\left(0\ 0\ \frac{1}{2}\right)$,即等效点系 1(b),则空缺着. 其结构见图 8.11,图中空圈为 Al 原子,实圈为 Ni 原子,花圈为空位.

属于 $D5_{13}$ 型超结构,除了 Ni_2Al_3 (δ 相) 外,Ga_3Pt_2,In_3Pt_2,Al_3Pd_2,In_3Ni_2,Ga_3Ni_2,In_3Pd 等也是属于 $D5_{13}$型超结构类型.

3. 六角密堆积有序超结构

DO_{19}型结构是由无序六角密堆积有序化而形成的超结构,其典型代表有 Cd_3Mg和 $CdMg_3$ 等. Cd 与 Mg 均属 $A3$ 型结构,在高温形成无序固溶体. 当成分为 25at% Mg 或 75at% Mg 的 Cd-Mg 合金缓慢冷却时,通过原子的有序分布而形成了 DO_{19}型超结构. 其理想化合式为 A_3B,空间群为 $D_{6h}^4-P6_3/mmc$,每单胞含 2 个化合式单位. 2B + 6A 原子分别占据 2(c)和6(h)等效位置. 图 8.20(a)是其透视图,图中空圈代表 A 原子,影线圈代表 B 原子. 图中坐标原点根据点群坐标平移了$\left(\frac{1}{3}\ \frac{2}{3}\ \frac{1}{4}\right)$矢量. 图 8.20(b)是沿 z 轴方向的投影图,图中的 O 点是空间群的坐标原点,下方粗线所示的菱形点群坐标是未平移前的单胞位置. 符号 × 表示在 z 轴方向与第一层相隔 $c/2$ 高处的 A 原子位置,•则表示在 z 轴方向与第一层相隔$c/2$ 高处的 B 原子位置. 以 Cd_3Mg 为例,$a = 6.2209$Å,$c = 5.0348$Å,$c/a = 0.8093$. 由于 Mg 原子在 x-y 平面上的有序分布,单胞 a 轴的长轴等于无序六角密堆积结构的 2 倍,c 轴长度不变. 因此,单胞的体积为无序结构的四倍,单胞所含原子数也为四倍,轴比 c/a 值约为理想六角密堆积的 1/2(理想轴比 $c/a = 1.633$),与无序结构相同,每个原子最近邻的配位数均为 12.

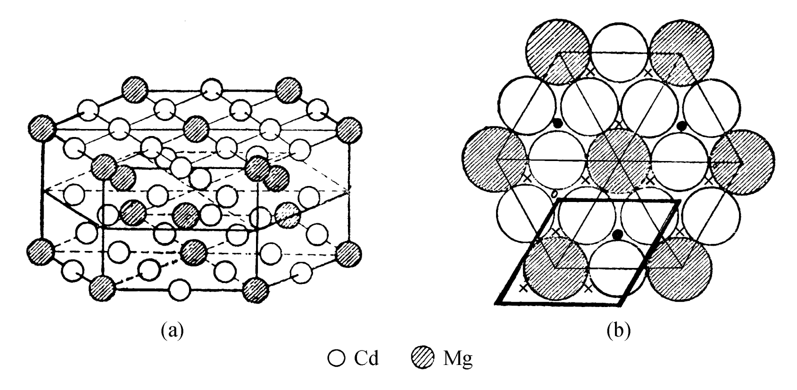


图 8. 20　Cd_3Mg(DO_{19}型)的晶体结构
(a)透视图;(b)沿 z 轴投影图

DO_{19}型超结构还可以从立方密堆积结构经层错有序而来. 例如理想成分为 Mn_3Ga 的合金[39,40],在高温,它是 Ga 在 γ-Mn(fcc 结构)中的固溶体,属无序立方密堆积 $A1$ 型结构,当温度降低时,从 $A1$ 型结构的…ABCABC…层次排列层错成…ABAB…排列,同时 Ga 原子在 x-y 平面上有序分布而形成了 DO_{19}型结构.

8.3.2　长程有序度和短程有序度

上两节所讨论的无序固溶体和有序超结构是无序和有序状态的两种极端的情况. 金属合金经过适当的热处理可获得这两种极端状态间的中间状态. 在这种中间状态中原子的排列既不是完全规律的超结构排列,也不是完全无序的固溶体的随机排列. 例如,上一节所叙述的 Cu_3Au 组分. 在 390℃ 以上为无序立方密堆积结构,低于 390℃时,经有序化转变为简单立方点阵,有序相的电阻约为无序状态的一半. 当加热有序相,超结构转变为固溶体的无规律排列,约在 100℃ 范围内电阻一直在逐渐增加,这种转变不是突变,但在临界温度变化加剧. 当从高温冷却固溶体时,超结构可逐渐恢复. Cu-Au 二元系的等原子成分 CuAu,在临界温度 410℃ 以上为无序固溶体,在 390℃ 以下 Cu 与 Au 原子有序分布,沿原面心立方点阵的(001)平面成层交替排列,形成 CuAuI 四方结构. 在 390 ~ 410℃之间为 CuAuII 超结构. CuAuI 四方相的轴比 c/a 在 390℃为 0.947;380℃为 0.939;320℃为 0.932;缓冷至室温为 0.925,CuAuI 相轴比 c/a 随温度的变化也表明,CuAuI 的有序化是在临界温度加剧转变的渐变过程.

在固溶体的有序化过程,实际上存在有长程有序和短程有序两种状态.

1. 长程有序　由于温度或其他因素的影响,合金在不同条件下的有序化程度是不一样的. 低于临界温度 T_c,合金发生有序转变,T_c的高低与有序化能 E_0 有关. 对于 AB 合金,$T_c \approx E_0/4k$(k 为玻尔兹曼常数). 通常用“有序度”来表征物质的有序化程度,有序度是表示不同原子在晶胞中占据相应各自亚点阵位置的百分数.

当完全无序,原子统计随机分布在各个亚点阵位置时,其有序度为0. 当完全有序,即不同原子分别占据各自的亚点阵位置时,其有序度为1. 表示有序度的方法很多,这里列举两种表示法加以说明[41].

(1)有序度与晶体结构和合金成分偏离理想化学配比有关的表示法. 这种表示法只有当合金成分正处于理想化学配比,完全有序时,有序度才为1. 在 A－B 二元体系中,存在替代式固溶体,合金的成分为 N_A 个 A 原子和 N_B 个 B 原子,其晶胞含有 N 个阵点数,它分为两个亚点阵(1)与(2),有序时 A 原子占据亚点阵(1),B 原子占据亚点阵(2),$N^{(1)}$ 和 $N^{(2)}$ 分别为亚点阵(1)和亚点阵(2)的阵点数.

令亚点阵(1)相对浓度 $\nu=\dfrac{N^{(1)}}{N}$,A 原子相对浓度 $C_A=\dfrac{N_A}{N}$,只有当理想化学配比成分,完全有序时 ν 才与 C_A 相等,一般情况下,ν 不等于 C_A. $N_A^{(1)}$ 和 $N_A^{(2)}$ 分别表示 A 原子占据亚点阵(1)和亚点阵(2)的原子数,$N_B^{(1)}$ 和 $N_B^{(2)}$ 相应表示 B 原子占据亚点阵(1)和亚点阵(2)的原子数. 因此,A 与 B 原子占据亚点阵(1)和亚点阵(2)的概率分别为

$$P_A^{(1)}=N_A^{(1)}/N^{(1)},\quad P_A^{(2)}=N_A^{(2)}/N^{(2)} \tag{8.13}$$

$$P_B^{(1)}=N_B^{(1)}/N^{(1)},\quad P_B^{(2)}=N_B^{(2)}/N^{(2)} \tag{8.14}$$

同时

$$\left.\begin{aligned}&N_A^{(1)}+N_A^{(2)}=N_A,\quad N_B^{(1)}+N_B^{(2)}=N_B,\\&N_A+N_B=N^{(1)}+N^{(2)}=N\\&N_A^{(1)}+N_B^{(1)}=N^{(1)},\quad N_A^{(2)}+N_B^{(2)}=N^{(2)}\end{aligned}\right\} \tag{8.15}$$

所以

$$\left.\begin{aligned}&P_A^{(1)}+P_B^{(1)}=1,\quad P_A^{(2)}+P_B^{(2)}=1\\&\nu P_A^{(1)}+(1-\nu)P_A^{(2)}=C_A\end{aligned}\right\} \tag{8.16}$$

长程有序度 η 定义为

$$\eta=\frac{P_A^{(1)}-C_A}{1-\nu} \tag{8.17}$$

从式(8.16)与(8.17),所有的概率 $P_A^{(1)}$,$P_A^{(2)}$,$P_B^{(1)}$,$P_B^{(2)}$ 均可用 η 和 ν 来表示.

$$\left.\begin{aligned}&P_A^{(1)}=C_A+(1-\nu)\eta,\quad &&P_B^{(1)}=1-C_A-(1-\nu)\eta\\&P_A^{(2)}=C_A-\nu\eta,\quad &&P_B^{(2)}=1-C_A+\nu\eta\end{aligned}\right\} \tag{8.18}$$

长程有序度 η 正比于 $P_A^{(1)}$ 和 C_A 的差值,所以对于完全无序的合金,不论什么成分有序度均为0. 化学配比成分的合金,当完全有序时,有序度 η 为1. 而非化学配比的合金,由于 $C_A\neq\nu$,η 小于1. 对于 $C_A\leqslant\nu$ 合金,当最大的可能有序时,全部 A 原子占据亚点阵(1),即 $P_A^{(2)}=0$,在这种情况下,从式(8.18)可得最大的有序度

$$\eta_{max}=C_A/\nu \tag{8.19}$$

假如 $C_A \geqslant \nu$,则亚点阵(1)全部被 A 原子所占据,即 $P_A^{(1)}=1$,所以,在这种情况下,其最大有序度为

$$\eta_{max} = \frac{1-C_A}{1-\nu} \tag{8.20}$$

所以,最大的长程有序度与合金的成分有关,图 8.21 是 $\nu=\frac{1}{4}$和$\frac{1}{2}$时,最大有序度与 A 原子浓度 C_A 的关系,对于非化学配比成分 $\eta<1$ 的合金,不可能获得晶格理想周期性的排列.

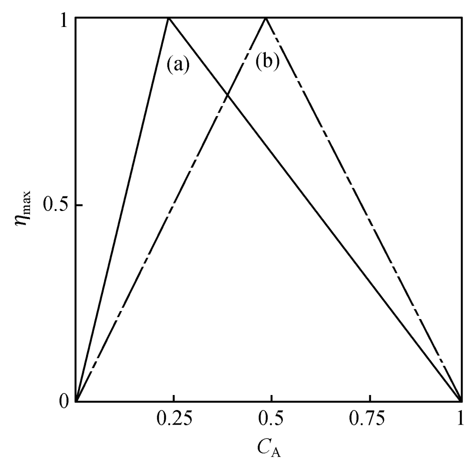


图 8.21　AB_3(a)和 AB(b)合金最大有序度 η_{max}与成分 C_A 的关系

(2)最大有序度与合金成分无关,均取 1 的有序度 η^* 表示法

$$\eta^* = \frac{P_A^{(1)}-C_A}{\gamma} \tag{8.21}$$

当 $C_A \leqslant \nu$ 时,$\gamma = C_A\frac{1-\nu}{\nu}$;当 $C_A \geqslant \nu$ 时,$\gamma = 1-C_A$.

所以,任何成分的合金,其有序度总是从 0(无序合金)到 1(该成分最大可能有序度). 因此,η^* 方便于表征某一成分合金对最大可能有序度的偏离,而 η 则是表征某一合金对化学配比成分完全有序的偏离.

对于化学配比成分的合金,$C_A=\nu$,式(8.17)与(8.21)是相同的,$\eta=\eta^*$. 对于非化学配比的成分的合金,η 与 η^* 的关系为

$$\eta = \frac{\gamma}{1-\nu}\eta^* \tag{8.22}$$

对于化学成分多于两种原子或一种原子占据多于两种点阵时,不可能只用一个长程有序参量 η 来表示,在这种情况下,必须应用几个相似的长程有序参量.

2. 短程有序　在晶体中主要的相互作用是最近邻原子间的作用,短程有序是

依据某一种原子周围异种原子对的数目来表征. 对于成分为 AB 化学配比的二元合金,短程有序度 σ 可用下式表示:

$$\sigma = \frac{2N_{AB} - N^*}{N^*} \tag{8.23}$$

式中 N_{AB} 为 A 与 B 近邻原子对的数目,N^* 为近邻原子对的总数目. 如 β 黄铜,完全有序时,每个原子最近邻有 8 个异种原子,与每一原子的近邻数相等,$N_{AB} = N^*$,$\sigma = 1$. 当完全无序分布时,$N_{AB} = \frac{N^*}{2}$,则 $\sigma = 0$.

短程有序度如同长程有序随着温度的上升而下降,但它在高于有序-无序转变温度,短程有序并不消失.

从式(8.23)可知,A 原子近邻为 B 原子的概率 P_{AB} 为

$$P_{AB} = \frac{N_{AB}}{N^*} = \frac{1}{2}(1 + \sigma) \tag{8.24}$$

因此,A 原子近邻仍为 A 原子的概率 P_{AA} 为

$$P_{AA} = 1 - P_{AB} = 1 - \frac{1}{2}(1 + \sigma) = \frac{1}{2}(1 - \sigma) \tag{8.25}$$

在温度为 T 的平衡状态,P_{AA} 与 P_{AB} 比值的关系式可表示为

$$\frac{\frac{1}{2}(1 - \sigma)}{\frac{1}{2}(1 + \sigma)} = \frac{(1 - \sigma)}{(1 + \sigma)} = e^{-E/kT} \tag{8.26}$$

式中 E 为从一对 AB 对转变为 AA 对和 BB 对时,晶体能量的变化

$$E = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB}) - E_{AB} \tag{8.27}$$

式中 E_{AA},E_{BB},E_{AB} 分别为 A-A,B-B,A-B 原子对的相互作用能.

E 为正值时近邻主要为异种原子形成有序结构. E 为负值时,趋向于同种原子成对,形成原子簇.

8.3.3　有序度与堆垛层错数的衍射测定法

1. 有序度的测量

合金超结构的存在最直接的观察法是电子衍射法、中子衍射法和 X 射线衍射法. 这三种衍射方法的原理是一样的,下面以 X 射线衍射为例加以说明.

当合金处于完全无序状态时,所有原子面都是等同的,不会出现超结构衍射线. 在有序化过程中,原子逐步处于有序状态,超结构衍射线出现,并随着有序度的增加,超结构衍射线的强度随之增强. 因此,超结构衍射线强度的精确测量,是测定合金有序度的重要方法.

在有序化过程,合金的衍射线可以分为两类:一类是与有序度无关的基本结构衍射线,另一类是与有序度有关的超结构衍射线. 表 8.8 是几种简单结构类型的基本结构线与超结构衍射线出现的晶面指数.

表 8.8　几种简单结构类型相应的基本结构衍射线和超结构衍射线的面指数

结构类型	基本结构衍射线面指数	超结构衍射线面指数
NaCl 型	h,k,l 全部偶数	h,k,l 全部奇数
CsCl($B2$)型	$h+k+l=2n$	$h+k+l=2n+1$
Cu_3Au($L1_2$)型	h,k,l 全奇数或全偶数	h,k,l 奇偶兼有
CuAu Ⅰ($L1_0$)型	h,k,l 全奇数或全偶数	当同一种原子所组成的平面垂直于 z 轴时 h,k 为偶数,l 为奇数 h,k 为奇数,l 为偶数

某一衍射面(hkl)的衍射强度 I_{hkl} 正比于晶体的结构因数 F_{hkl} 的平方

$$I_{hkl} = CF_{hkl}^2 \tag{8.28}$$

式中 C 对于某晶面是常数,它与该晶面的多重因数 M,洛伦兹偏振因数 L_P,吸收因数的倒数 $A^*(\theta)$ 和温度因数 $T(\theta)$ 成正比

$$C = K\cdot M\cdot L_P\cdot A^*(\theta)\cdot T(\theta)$$

关于与衍射强度相关的因数已在第四章中作过讨论.

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \mathrm{e}^{-\mathrm{i}\phi_j} \tag{8.29}$$

式中 f_j 为原子 j 的散射因子,ϕ_j 为原子 j 的相因子,$\mathrm{i}=\sqrt{-1}$.

以成分为 AB 的 $B2$ 型超结构为例,每单胞有两个原子,A 与 B 的原子坐标分别为(000)和$\left(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\right)$. 设合金的有序度为 η,当 $\eta=1$ 时,有

$$F_{hkl} = f_A + f_B\cos(h+k+l)\pi \tag{8.30}$$

对于基本结构线($h+k+l=2n$),其结构因数 $F_{(+)}$ 与合金的有序度无关

$$F_{(+)} = f_A + f_B \tag{8.31}$$

对于($h+k+l=2n+1$)的衍射线,其结构因数 $F_{(-)}$ 取决于有序度 η.

$$F_{(-)} = (P_A^{(1)}f_A + P_B^{(1)}f_B) - (P_A^{(2)}f_A + P_B^{(2)}f_B) \tag{8.32}$$

根据关系式(8.18)得

$$F_{(-)} = (f_A - f_B)\eta \tag{8.33}$$

X 射线衍射所测量的衍射强度一般为相对强度,测定合金的有序度必须利用基本结构线的强度 $I_{(+)}$ 作为标准来计算

$$I_{(+)} = C_1F_{(+)}^2 = C_1(f_A+f_B)^2 \tag{8.34}$$

$$I_{(-)} = C_2F_{(-)}^2 = C_2(f_A-f_B)^2\eta^2 \tag{8.35}$$

$$\eta = \sqrt{\frac{C_1 I_{(-)}}{C_2 I_{(+)}}} \cdot \frac{(f_A + f_B)}{(f_A - f_B)} \tag{8.36}$$

式(8.36)中 C_1, C_2, f_A, f_B 都是衍射角和波长的函数,对于不同面指数(hkl)的衍射线必需分别计算. 为获得准确的有序度,一般选择若干条基本结构线和超结构衍射线的强度进行计算,而后取其平均值,同时所选择衍射线的强度要适中,应在探测器的线性记录范围内,通常选择尽可能强的超结构衍射线和相对弱的基本结构衍射线,同时尽量选择超结构衍射线与基本结构衍射线相靠近的一对,以减小常数 C 值的差异.

从式(8.36)可见,有序度测量的准确度,在很大程度上取决于 A,B 原子散射因数的差值($f_A - f_B$),为了增大($f_A - f_B$)的差值,可选择略大于 A 或 B 元素吸收边的波长. 原子散射因数与波长有关,在合金组分的特征波长附近明显下降,即反常散射,对于不同元素,所相应的波长不同. 因此,选择某一合适的波长,有可能增加($f_A - f_B$)的差值.

2. 堆垛层错数的测定

堆垛层错超结构系由某一基本单胞沿某一方向,产生有规则周期性的堆垛层错而形成的. 其堆垛层错数可从相应超结构线的间距来确定.

以 CuAuⅡ为例,其基本单胞的矢量为 $\boldsymbol{a}_0, \boldsymbol{b}_0, \boldsymbol{c}_0$,当其沿 y 轴的堆积层错数为 N 时,在每隔 $N/2$ 个基本单胞,沿(010)面上产生$\frac{1}{2}(\boldsymbol{a}_0 + \boldsymbol{c}_0)$的层错矢量,见图 8.16 所示. CuAuⅡ属正交晶系,空间群为 $D_{2h}^{28} - Imam$,所有原子均占据该空间群的 4(e)等效位置. 点阵常数 $a = a_0, b = Nb_0, c = c_0$;其中 $a_0 = b_0$.

根据空间群的要求,衍射线的面指数必须满足 $h + k + l = 2n$ 的衍射条件. 根据对结构因数的计算,衍射线的出现规律,除了必须满足体心点阵的消光规律外,可以分成下列几类:

(1)衍射强度最大的基本结构线(n, p, q 为整数),面指数服从

$$k = nN \begin{cases} l = 2p,\ n = 2q \\ l = 2p + 1,\ n = 2q + 1 \end{cases} \tag{8.37}$$

(2)最强的超结构衍射线,面指数服从

$$k = nN \pm 1 \begin{cases} l = 2p,\ n = 2q + 1 \\ l = 2p + 1,\ n = 2q \end{cases} \tag{8.38}$$

(3)其他超结构衍射线的强度比较微弱,其面指数服从 $k = nN \pm m$,m 为奇数,可以是 3,5,…直至其最大值等于或小于 $N/2$,然后再依次速减,直至 $m = 1$ 为止. 当 m 值从最小值增加到最大值的半周内,l 是偶数或奇数,则 n 必须是奇数或偶数. 当 m 从最大值减少到最小值的半周内,则 l 是偶数或奇数,n 也必须是偶数或奇数. 超结构衍射线的强度随 m 的增加而递减.

以 $N = 12$ 为例,原子在理想位置时,基本衍射线结构因数的平方为 $|F|^2 =$

$576(f_{Cu}+f_{Au})^2$,这里f_{Cu}和f_{Au}分别为 Cu 和 Au 的原子散射因数. 最强的超结构衍射线 $k=12n\pm1$,l 为偶数或奇数,则 n 必须是奇数或偶数. 其结构因数的平方为 $234.7(f_{Cu}-f_{Au})^2$,其他超结构衍射线的结构因数平方分别为 $23.7(f_{Cu}-f_{Au})^2$, $10.7(f_{Cu}-f_{Au})^2$…其强度就弱不足道了. 实际上在粉末衍射图谱上,除基本衍射线外,只能观察到 $m=1$ 时的超结构衍射线.

(4)面指数虽符合一般规律 $h+k+l=2n$,但存在下列情况之一者,结构因数为 0.

(i) 对于$(h0l)$面指数,$h\neq2n, l\neq2n'$;

(ii) $k=2n'\neq nN$;

(iii) $k=nN\begin{cases} l=2p,\ n=2q+1,\\ l=2p+1,\ n=2q. \end{cases}$

CuAuⅡ衍射线的面指数(hkl)和基本单胞 CuAuI 面指数$(h_0k_0l_0)$存在一一对应关系,其规律如下:

当 $h_0+l_0=2n$,则这一衍射线在 CuAuⅡ相中保持单线不变,其相应面指数为(h_0,Nk_0,l_0);

当 $h_0+l_0=2n+1$,则在 CuAuⅡ相中,这一衍射线分裂为双线,其相应的面指数为$(h_0,\ Nk_0-m,\ l_0)$及$(h_0,\ Nk_0+m,\ l_0)$,但当 $k_0=0$ 时,则双线合二为一.

CuAuⅡ超结构衍射图谱上 $k=nN\pm m$,式中的 n,实际上相当于 CuAuⅠ相中的 k_0,CuAuⅠ相是四方结构,因此在运用上述关系时,h_0 和 k_0,允许互换.

当 CuAuⅠ结构演变为 CuAuⅡ结构时,凡 $h_0+l_0=2n+1$ 的衍射线者劈裂为双线,其相应的衍射指数为$(h_0,\ Nk_0\pm1,\ l_0)$,如果基本单胞的点阵常数不变,则 N 愈大,这些双线间的距离就愈小,当 N 趋近于无穷大时,则双线变成单线,CuAuⅡ结构和 CuAuⅠ结构的区别就不复存在.

因此,如果基本单胞的大小不变,则可利用超结构相中劈裂的双线的线间距离准确地测定 CuAuⅡ的堆垛层错数 N 值. 对于 $k=k_0N\pm1$,这一对超结构衍射线为

$$\sin^2\theta_{k_0N+1}=\frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{h_0^2}{a_0^2}+\frac{(k_0N+1)^2}{(Nb_0)^2}+\frac{l_0^2}{c_0^2}\right] \tag{8.39}$$

$$\sin^2\theta_{k_0N-1}=\frac{\lambda^2}{4}\left[\frac{h_0^2}{a_0^2}+\frac{(k_0N-1)^2}{(Nb_0)^2}+\frac{l_0^2}{c_0^2}\right] \tag{8.40}$$

因此

$$N=\frac{k_0\lambda^2}{b_0^2(\sin^2\theta_{k_0N+1}-\sin^2\theta_{k_0N-1})} \tag{8.41}$$

表 8.9 是参考文献[36]用 45at% Au 合金经三个月缓冷处理后所得的 CuAuⅡ的衍射数据,照相时所用的是 Co$K\alpha$ 辐射,所有双线的 $\sin^2\theta$ 值都已换算成相应的 Co$K\alpha$ 值,根据基本衍射线(在表 8.9 中下面划有横线),计算了基本单胞的点阵常

数 $a_0=b_0=3.9387\text{Å}$, $c_0=3.6551\text{Å}$, 从三对劈裂双线 $(1,N\pm1,0)$, $(0,2N\pm1,1)$ 和 $(1,N\pm1,2)$ 的衍射角差值, 利用式(8.41)可求得堆垛层错的周期 $N=10$. 从而计算了 CuAu Ⅱ超结构相 $\sin^2\theta$ 的计算值. 表 8.9 中仅列出 $k=nN\pm1$, 而 l 和 n 奇偶各异的计算值. 从表 8.9 可见 $\sin^2\theta$ 观察校正值与计算值符合得很好. 由于这一方法求堆垛周期 N 所用的是 $\sin^2\theta$ 的差值, 可抵消一部分可能还未被消除的系统误差, 因此在测定 N 值时具有较高的准确度. 从而, 在 CuAu Ⅱ 相区内不仅具有 $N=10$ 的超结构, 还发现堆垛周期 N 大于 10 的超结构相.

表 8.9　CuAu Ⅱ 超结构相衍射线观察校正值 $\sin^2\theta_{cor}$ 和计算值 $\sin^2\theta_{calc}$

I	$\sum h_0^2$	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{calc}$	$\sin^2\theta_{cor}$	I	$\sum h_0^2$	$h\ k\ l$	$\sin^2\theta_{calc}$	$\sin^2\theta_{cor}$
w		0 1 1	0.06049	0.06043	vs	11	3 10 1	0.57644	0.57666
f		1 9 0	0.09348	0.09353		11	1 30 1	0.57644	
f		1 11 0	0.11414	0.11395	s	11	1 10 3	0.64306	0.64322
vs	3	1 10 1	0.16327	0.16309	s	12	2 20 2	0.65307	0.65325
s	4	2 0 0	0.20659	0.20659	f		1 29 2	0.72589	0.72569
	4	0 20 0	0.20659				0 19 3	0.72621	
m	4	0 0 2	0.23990	0.23976	f^+		3 9 2	0.74655	0.74682
vf		0 19 1	0.24642	0.24583			2 1 3	0.74687	
f		2 1 1	0.26706	0.26699	f		3 11 2	0.76721	0.76722
vf		0 21 1	0.28774	0.28731			0 21 3	0.76753	
f		1 9 2	0.33338	0.33311	f		1 31 2	0.78787	0.78679
f		1 11 2	0.35404	0.35363	w	16	4 0 0	0.82635	0.82639
m	8	2 20 0	0.41317	0.41313		16	0 40 0	0.82635	
s	8	2 0 2	0.44648	0.44624	vf		0 39 1	0.84552	0.84531
	8	0 20 2	0.44648		f		4 1 1	0.88683	0.88715
f		2 19 1	0.45300	0.45320	vf		3 29 0	0.89916	0.89813
vf		1 29 0	0.48599	0.48586			0 41 1	0.92817	
f^-		2 21 1	0.49432	0.49431	w^-		2 19 3	0.93280	0.93246
vf		3 9 0	0.50665	0.50762	w^+	16	0 0 4	0.95958	0.95912
vf		3 11 0	0.52731	0.52689			3 31 0	0.96114	
vf		0 1 3	0.54028	0.53974	w		2 21 3	0.97411	0.97418
		1 31 0	0.54787		s	19	3 30 1	0.98961	0.98953

注：vs——很强；s——强；m——中；w——弱；f——微弱；vf——很微弱；$\sum h_0^2$——无序相结构面指数的平方和.

§8.4　化合物空位有序和组分有序

8.4.1　无机化合物的空位有序

无机化合物绝大多数是由离子键或共价键结合而成. 在晶体结构中需要保持

键价的平衡. 因而除了同价态,离子半径相近的组分有可能存在有序化的过程外,组分的有序化过程在无机化合物中是不多见的,本节主要讨论无机化合物中的空位在热处理过程中的有序化及其晶体结构的变迁.

图 8.22 是 α-$LiIO_3$,$Mg(IO_3)_2$,$Zn(IO_3)_2$ 和 α-$Cu(IO_3)_2$ 的粉末衍射图谱. 它们的点阵常数见表 8.10. 从衍射图谱可见,虽然它们晶体结构的复杂程度不尽相同,但都从α-$LiIO_3$衍生而成. α-$LiIO_3$ 结构属六角晶系,空间群为 $P6_3$,每单胞含 2 个化合式单位,即含 2 个 IO_3^- 基团和 2 个占据 2(a) 等效点位置 $(0,0,z)$ 和 $\left(0,0,\frac{1}{2}+z\right)$ 的 Li^+ 离子所组成. 在 2(a) 等效点上,对于 $Mg(IO_3)_2$,$Zn(IO_3)_2$ 和 α-$Cu(IO_3)_2$ 的晶体结构,阳离子只占据其中的一半,另一半为空缺;而 IO_3^- 基团在上列四种碘酸盐晶体结构中的相座图案,则基本相同,只是它们受空位分布不同的影响,IO_3^- 基团的位置将发生偏离和畸变.

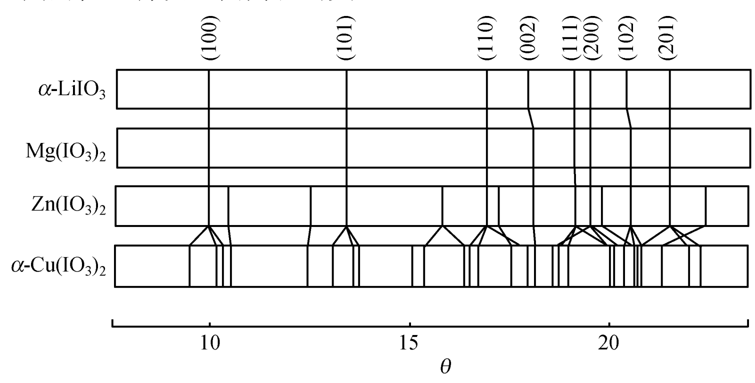


图 8.22　α-$LiIO_3$,$Mg(IO_3)_2$,$Zn(IO_3)_2$ 和 α-$Cu(IO_3)_2$ X 射线粉末衍射图谱的比较

表 8.10　α-$LiIO_3$,$Mg(IO_3)_2$,$Zn(IO_3)_2$,α-$Cu(IO_3)_2$ 晶体结构参数的比较

晶体	空间群	点阵常数					参考文献
		a/Å	b/Å	c/Å	γ	V_0 Å^3	
α-$LiIO_3$	$P6_3$	5.481	5.481	5.171	120°	134.532	[13]、[14]
$Mg(IO_3)_2$	$P6_3$	5.478	5.478	5.128	120°	133.267	[25]、[42]
$Zn(IO_3)_2$	$P112_1$	5.469	10.938	5.1158	120°	132.513	[43]、[45]
α-$Cu(IO_3)_2$	$P112_1$	5.56902	9.26976	5.11098	95.82°	131.243	[44]

注:V_0 为基本单胞的体积,按每单胞含 $2IO_3^-$ 基团计算.

$Mg(IO_3)_2$ 与 α-$LiIO_3$ 相比,Mg^{2+} 离子只占据 $P6_3$ 空间群 2(a) 等效点位置的一半,当高温淬炼试样时,其粉末衍射图谱所有的衍射线条都十分明锐,点阵常数 c 值明显减小,这表明空位和 Mg^{2+} 在 2(a) 位置无规律分布,退火热处理的试样,由于空位的富集,使粉末衍射图谱(002)衍射线宽化[25,42].

经退火热处理,比较完整的 $Zn(IO_3)_2$ 晶体的粉末衍射图谱见图 8.22. 它与

α-$LiIO_3$相比，强度较大的衍射线基本相同，但多出一些强度较弱的衍射线，表明$Zn(IO_3)_2$的结构可能是由α-$LiIO_3$型结构衍生而来，当$b=2a$时，指标化了全部衍射线，点阵常数见表8.10. $Zn(IO_3)_2$的晶胞比α-$LiIO_3$大一倍，每单胞含$2Zn^{2+}+4I^{5+}+12O^{2-}$. 由于超结构衍射线的出现和$IO_3^-$基团位置的偏移，晶体从六角晶系的$P6_3$空间群，降低为单斜晶系的$P112_1$空间群（为便于与α-$LiIO_3$晶体比较，单斜晶系的唯一轴取$z$轴），$Zn(IO_3)_2$晶体结构分析结果的原子参数见表8.11，晶体结构沿z轴（单斜晶系的唯一轴）在$x-y$平面投影的示意图见图8.23. 为了便于与α-$LiIO_3$的晶体结构进行比较，沿y轴平移$b/4$，如图8.23虚线所示. 则原子分布与α-$LiIO_3$的原子相座图案相似，所不同的是在α-$LiIO_3$结构中的Li^+离子的位置，在$Zn(IO_3)_2$晶体结构中只有一半被Zn^{2+}有序占据，另一半为有序空缺. 在$z=0.905$的平面，图8.23虚线所示菱形的短对角线位置被Zn^{2+}离子占据，长对角线位置为空位. 在$z=0.405$的平面，则长对角线位置被Zn^{2+}离子占据，而短对角线位置为空位.

表8.11　$Zn(IO_3)_2$晶体的原子参数

原子	x/a	y/b	z/c
Zn	0	0.250	0.905
I(1)	0.338	0.072	0
I(2)	0.349	0.599	0
O(1)	0.268	0.913	0.172
O(2)	0.656	0.198	0.172
O(3)	0.091	0.106	0.172
O(4)	0.645	0.739	0.172
O(5)	0.328	0.448	0.172
O(6)	0.066	0.606	0.172

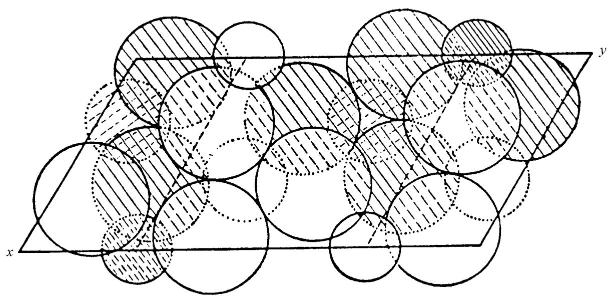


图8.23　$Zn(IO_3)_2$晶体结构沿z轴方向的投影图

小圆圈——Zn^{2+}；其中有影线的 z=0.405；空圈 ○ z=0.905；
中圆圈——I^{5+}；　其中有影线的 z=0；　　空圈 ○ z=0.5；
大圆圈——O^{2-}；　其中有影线的 z=0.172；空圈 ○ z=0.672

由于Zn^{2+}和空位在晶体中的有序分布，引起IO_3^-在x-y平面偏离6_3轴的对称

位置,同时两个独立的 IO_3^- 偏离的方向和程度不同. 对于 I(1),沿 x 方向移动 $0.005a$(0.027Å),沿 y 方向移动 $-0.011b$(−0.120Å). 而对于 I(2),沿 x 方向移动 $0.016a$(0.088Å),沿 y 方向移动 $0.016b$(0.175Å). 由于 IO_3^- 偏离 $P6_3$ 空间群的 6_3 轴对称位置,$Zn(IO_3)_2$ 晶体的空间群降为 $P112_1$,也由于两个独立的 IO_3^- 偏离程度不同,$Zn(IO_3)_2$ 晶胞加大一倍,出现超结构. 晶体的对称性虽然下降,但由于 γ 角仍保留 120°,同时点阵常数 $b=2a$. 由对称性下降所增加的衍射线,除了 $k=2n+1$ 为新出现的衍射线外,其余的均与原来的 $P6_3$ 空间群所应有的衍射线重叠.

α-$Cu(IO_3)_2$ 的晶体结构[44]也可以看成是由 α-$LiIO_3$ 型结构演变而来. 由于空位和 Cu^{2+} 离子的有序对 IO_3^- 基团的位置有较大的影响. 导致 $b\neq na$,γ 角也偏离 120°,晶体结构分析结果表明,空间群下降为 $P112_1$,晶体的点阵常数见表 8.10,因此,在粉末衍射图谱上与 α-$LiIO_3$ 的结构相比,多出现了一系列由其衍生出来的衍射线,其对应关系见图 8.22.

8.4.2　金属化合物组分的有序化

金属间化合物绝大多数是通过金属键使金属原子结合在一起,金属键与离子键和共价键不同,它没有方向性,饱和性和空间分布的限制,也不受电价平衡和近邻原子数目的限制. 因此,金属合金固溶体和化合物在热处理过程,组分有序是经常发生的一种现象.

在 Al 含量少于 50at% 的 Fe-Al 二元系中,用图 8.24 和图 8.25 说明 Fe-Al 二元系组分在热处理条件下的组分有序化过程.

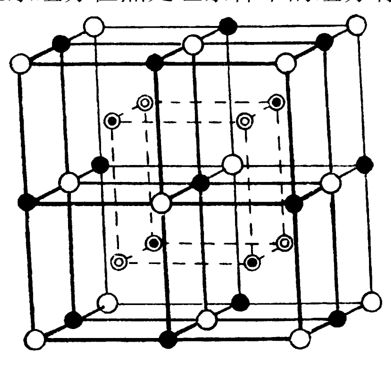


图8.24　a, b, c, d 在晶胞中的位置
○ a;　● b;　⊙ c;　◎ d

在高温淬炼的含 Al 量少于 50at% 的 Fe-Al 合金中,Al 在 Fe 中形成无序分布固溶体. Al 在图 8.24 的 a,b,c,d 位置占有率为 Al 含量的原子百分数. 属 α-Fe 体心立方($A2$)型结构. 其晶胞体积为图 8.24 的 1/8. 经退火处理缓冷的合金,组分发生有序化. Fe 原子占据立方体 a 和 b 的角位置,立方体 c 和 d 的心位置被 Fe 和 Al 原子随机占据,其晶体结构转变为非理想化学配比的 $B2$(CsCl)型结构. 对于 25at% Al 的合金,当组分完全有序化后,Al 占据图 8.24 全部 c 位置,Fe_3Al 有序相属 BiF_3(DO_3)型结构,空间群为 $Fm3m$,每单胞含 4 个化合式单位,晶胞体积为无序相的 8 倍. 对于含 Al 量为 50at% 的合金,当组分完全有序化后,Al 占据图 8.24 全部 c 和 d 位置,FeAl 有序相属理想化学配比的 CsCl($B2$)型结构,属简单立方点阵,每单胞

含 1 个化合式单位,晶胞体积与无序相的晶胞体积相同. Fe-Al 二元系不同 Al 含量合金有序化过程在 a,b,c,d 位置的占有率如图 8.25 所示.

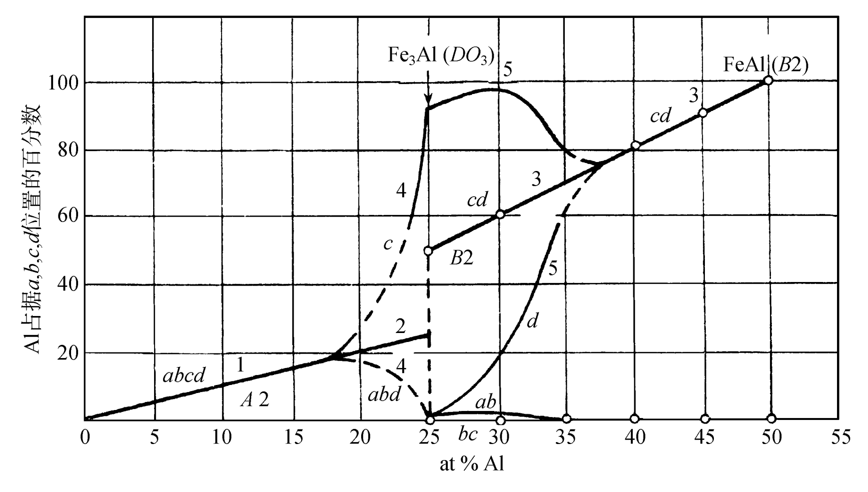


图 8.25　Fe-Al 二元系有序化过程 Al 原子占位

在稀土 R 与过渡金属二元化合物中,形成 1∶13 金属间化合物的只有 $LaCo_{13}$,它属立方 $NaZn_{13}$ 型结构,空间群为 $Fm3c$. 而在 R-Fe 二元系中不存在 $NaZn_{13}$ 型的化合物. 但当第三组元 M,例如 M = Al,Si 等元素部分替代 Fe 的情况下,特别是轻稀土 R,可以形成稳定的具有 $NaZn_{13}$ 型的 $R(Fe,M)_{13}$,金属间化合物[46,47]. 在组分有序化过程可衍生出具有四方晶系和正交晶系结构的化合物.

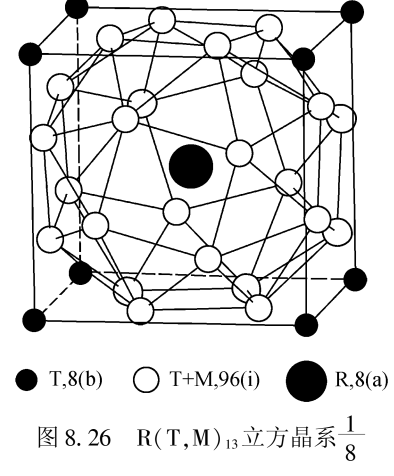


图 8.26　$R(T,M)_{13}$ 立方晶系 $\frac{1}{8}$ 晶胞透视圈

$R(T,M)_{13}$(T = Co,Fe)的立方晶系 $NaZn_{13}$ 型结构的 1/8 单胞透视图以及四方晶系和正交晶系结构的透视图分别见图 8.26 和图 8.27. 图 8.28 是它们沿 z 轴投影的示意图.

三元化合物 $R(T,M)_{13}$,当 T,M 无序分布,即 T,M 随机占据图 8.28 中的"3","4","5","6"等效位置时,属立方 $NaZn_{13}$ 型结构,空间群为 $Fm3c$. 每单胞含 8 个化合式单位. 当 T,M 有序分布时,M 完全或择优占据图 8.28 中的"6"等效位置,晶体对称性下降为四方晶系,其理想化学式为 RT_9M_4,空间群为 $I4/mcm$,图 8.28 虚线所示的单胞. 点阵常数 a_t 约为原立方晶胞 a_c 的 $1/\sqrt{2}$,每单胞所含的化合式单位降为 4. 当 M 含量进一步增加和有序化,M 完全或择优占据图 8.28 中的"3"或

"4"的位置,点阵常数 $a \neq b$,晶体转变为正交晶系,其理想化学式为 $RT_7M_4M_2$,空间群为 *Ibam*. 每单胞含 4 个化合式单位. 表 8.12 是 $R(T,M)_{13}$ 组分有序化过程衍生化合物的晶体结构与无序相立方结构的晶体学关系.

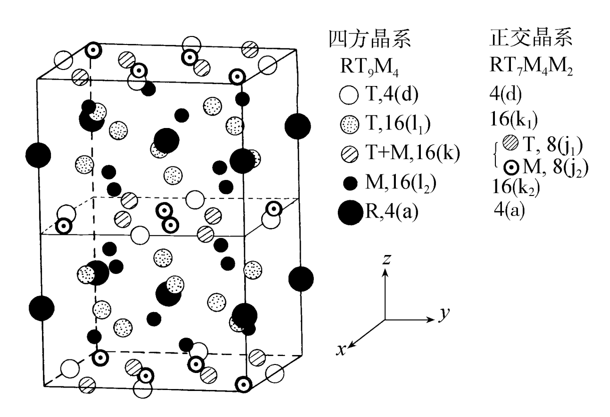


图 8.27　四方晶系和正交晶系 $R(T,M)_{13}$ 型结构的透视图

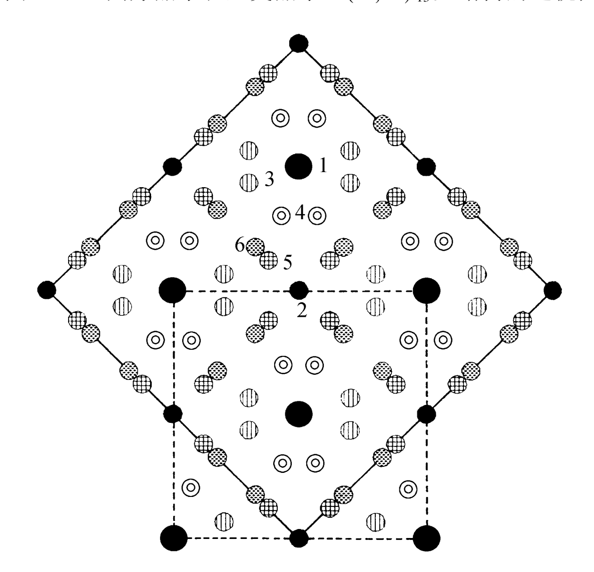


图 8.28　$R(T,M)_{13}$ 型及其衍生结构沿 z 轴投影的示意图

		Ibam	*I4/mcm*	*Fm3c*
1—*R*	z=1/4;3/4	4(a)	4(a)	8(a)
2—*T*	z=0;1/2	4(d)	4(d)	8(b)
3—*T*+*M*	z=0;1/2	8(j_1)	16(k)	96(i)
4—*T*+*M*	z=0;1/2	8(j_2)		
5—*T*	z≈0.18;0.32 0.68;0.82	16(k_1)	16(l_1)	
6—*M*	z≈0.12;0.38 0.62;0.88	16(k_2)	16(l_2)	

表 8.12　$R(T,M)_{13}$立方相与其衍生结构的晶体学关系

晶系		立方晶系	四方晶系	正交晶系
空间群		$Fm3c$	$I4/mcm$	$Ibam$
面指数		$(h_c k_c l_c)$	$(h_t k_t l_t)$ $h_t = (h_c + k_c)/2$ $k_t = (h_c - k_c)/2$ $l_t = l_c$	$(h_o k_o l_o)$ $h_o = h_t = (h_c + k_c)/2$ $k_o = k_t = (h_c - k_c)/2$ $l_o = l_t = l_c$
消光规律		$(h_c k_c l_c)$全奇,全偶 $(h_c h_c l_c)$　$l_c = 2n$	$(h_t k_t l_t)$　$h_t + k_t + l_t = 2n$ $(h_t 0 l_t)$　$h_t, l_t = 2n$	$(h_o k_o l_o)$　$h_o + k_o + l_o = 2n$ $(h_o 0 l_o)$　$h_o, l_o = 2n$ $(0 k_o l_o)$　$k_o, l_o = 2n$
每单胞化学式单位		8	4	4
点阵常数		a_c	$a_t = b_t \approx a_c\sqrt{2}$ $c_t \approx a_c$	$a_c \neq b_o \approx a_c\sqrt{2}$ $c_o \approx a_c$
单胞体积		$V_c = a_c^3$	$V_t \approx a_c^3/2 = V_c/2$	$V_o \approx a_c^3/2 = V_c/2$
原子位置	R	8(a)	4(a)	4(a)
	T	8(b)	4(d)	4(d)
	(-T,M)[1)]	96(i)	16(k) 16(l_1) 16(l_2)	8(j_1),8(j_2) 16(k_1) 16(k_2)
衍射线劈裂举例		(200) (220) (222)	(110),(002) (200),(112) (202)	(110),(002) (200),(020),(112) (202),(022)

1) 占据96(i)的T和M原子逐步有序化,而改变其空间群. 下标 c,t 和 o 分别表示立方,四方和正交晶系.

$R(T,M)_{13}$合金经适当温度,长时间退火处理,转变为四方晶系,部分结果见表8.13,原子所占据的等效点系分别为4(a),4(d),16(k),16(l_1)和16(l_2),其晶体结构的透视图见8.27,沿 z 轴的投影图见图8.28的虚线所示. $R(T,M)_{13}$的结构分析结果表明:在立方晶系结构中,过渡金属T原子占据8(b)和96(i)两种等效点系;$R(T,M)_{13}$的四方和正交晶系的衍生化合物,8(b)位置上的过渡金属T原子,始终不被第三种添加元素M=Al或Si所替代,而Al和Si等只能替代96(i)位置上的过渡元素Co或Fe,随着替代量的增加和组成原子占位的有序化,$R(T,M)_{13}$晶体的点阵对称性下降,空间群为 $I4/mcm$, Al和Si首先择优占据16(l_2)等效点位置,随后占据16(k)等效点系;在单相区内,随着第三组元Al或Si的含量继续增加,Al或Si原子在16(k)等效点有序占据,使16(k)等效点分解为两组8(j)等效点系,晶体对称性继续下降为正交晶系 $b \approx a$,空间群为 $Ibam$. 在$LaFe_{13-x}Al_x$体系经500℃长时间退火处理,$x = 6 \sim 7$ 的合金转变为正交晶系[53]. 见图8.27透视图和图8.28投影图所示. 对于同一组分的合金,例如$LaCo_{13-x}Si_x$ 由于替代原子Si的有序化,四方晶系的单胞体积下降,合金的磁学性质随着组分的有序化也发生了相应的变化,居里温度,饱和磁化强度和磁晶各向异性场等都稍略提高.

表 8.13　空间群为 *I4/mcm* 的 $R(T,M)_{13}$ 的晶体结构参数

化合式	点阵常数		4(a)	4(d)	16(k)	16(l_1)	16(l_2)	参考文献
	a/Å	c/Å	(0,0,1/4)	(1/2,0,0)	(x,y,0)	(x,x+1/2,z)	(x,x+1/2,z)	
$LaCo_{8.25}-Si_{4.75}$	7.820	11.586	4La	4Co	13Co+3Si x=0.1993 y=0.0692	16Co x=0.1291 z=0.1801	16Si x=0.3324 z=0.1253	48
$LaCo_{10}Al_3$	8.085	11.624	4La	4Co	16Co x=0.2026 y=0.0595	16Co x=0.1133 z=0.1779	12Al+4Co x=0.3195 z=0.1226	49
$LaFe_9Si_4$	7.932	11.677	4La	4Fe	16Fe x=0.2007 y=0.0647	16Fe x=0.1202 z=0.1790	16Si x=0.3239 z=0.1213	50
$CeCo_{9.2}Si_{3.8}$	7.792	11.483	4Ce	4Co	16Co x=0.1998 y=0.0676	16Co x=0.1277 z=0.1821	15.2Si+0.8Co x=0.3294 z=0.1231	47
$PrCo_9Si_4$	7.789	11.509	4Pr	4Co	16Co x=0.1967 y=0.0722	16Co x=0.1300 z=0.1809	16Si x=0.3254 z=0.1228	51
$NdCo_9Si_4$	7.763	11.464	4Nd	4Co	16Co x=0.2027 y=0.0703	16Co x=0.1286 z=0.1857	16Si x=0.3334 z=0.1203	51 52

物质的磁性能不但与该物质的组分有关,同时还与组成该物质的原子在晶体结构中的占位密切相关. 对于 $LaFe_{13-x}Al_x$ 体系,随着 Al 含量的增加存在三种磁性转变[47,53~55]:x=1.95~4.55 为铁磁态,x=4.55~5.85 为反铁磁态和 x=5.85~7.15 为混磁态. x=6~7 的合金,在500℃长时间退火后,Fe 和 Al 原子的占位有序化,Fe 周围环境发生了变化,其磁性由原来的混磁态转变为铁磁态. 对于 $LaFe_{13-x}Si_x$ 体系[56],其单相范围为 x=1.4~5.0,x=1.4~2.5,Si 与 Fe 无序分布,属立方晶系,表现为铁磁性. x=2.5~3.0,Si 与 Fe 部分占位有序,结构由立方转变为四方对称性,但仍为铁磁态. x=3.0~5.0,Fe 与 Si 占位完全有序,合金转变为顺磁性.

参 考 文 献

[1]　梁敬魁. 相图与相结构(下册). 北京:科学出版社,1993

[2]　Evans R C. 胡玉才等译. An Introduction to Crystal Chemistry(2Ed). 北京:人民教育出版社,1981

[3] 周公度. 无机结构化学. 北京:科学出版社,1982

[4] 陆学善. 相图与相变. 合肥:中国科技大学出版社,1990

[5] 陆学善,解思深,梁敬魁. 物理学报,1982(**31**):1635

[6] Buschow K B J et al.. Acta Cryst. B, 1971(**27**): 227

[7] Stadelmaier H H. Z. Metallkd., 1984, Bd 75(**H3**): **227**

[8] 梁敬魁,陈小龙,刘泉林. 自然科学进展,2001(**11**):1009(中文版);2002(**12**):1(英文版)

[9] Khan Y. Acta Cryst. B, 1973(**29**): 2502

[10] Iandelli A, Palenzona A. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Ed. by Gschneidner Jr K A. and Eyring L. North Halland Publ. Company, 1979(2): Chapter 13:1 ~54

[11] Makarov E S et al.. Kristallografiya, 1956(**1**): 634

[12] Mason J T et al.. Acta Cryst. B, 1970(**26**): 356

[13] Florio J V et al.. Acta Cryst., 1952(**5**): 449

[14] Hu Z et al.. J. Appl. Phys., 1994(**76**): 6147

[15] Li Hong-shuo et al.. Solid state Commun., 1994(**90**): 487

[16] Yelon W B et al.. J. Appl. Phys., 1996(**79**): 1330

[17] Han X F et al.. Phys. Rev. B, 1997(**56**): 8867

[18] Kuijpers F A. Philips Res. Reports, Suppl. 1977: 1 ~100

[19] Bowman A L et al.. Proceedings of the 10th Rare Earth Research Conference. 1974, p485

[20] Barnes R G et al.. J. Less-Common Metals, 1976(**49**): 483

[21] Halstead T K. J. Solid state Chem., 1974(**11**): 114;Solid State Commun. 1976(**19**): 425

[22] Coey J M D, Sun H J. J. Magn. Magn. Mater., 1990(**87**): L251

[23] Yang Y C et al.. Proceeding of the Sixth International Symposium on Magnetic Anisotropy and Coercivity in Rare-Earth Transition Metal Alloys. Pittsburgh: Carnegie Mellon University Press, 1990, p191

[24] Kalogirou O et al.. J. Magn. Magn. Mater., 1995(**146**): 335

[25] 梁敬魁,俞育德,丁是玲. 物理学报,1978(**27**):710

[26] Rosenzweig A et al.. Acta Cryst., 1966(**20**): 758

[27] Эмиралиев А и йр.. Кристаллография,1973(**18**): 1177

[28] 梁敬魁,张玉苓,刘宏斌. 物理学报,1980(**29**):1023

[29] Taylor A. X-ray Metallography. New York: John Willy & Sons, 1961

[30] 陆学善,黄世明,付正民. 物理学报,1966(**22**):659

[31] 陆学善,梁敬魁,张道范. 物理学报,1980(**29**):557

[32] Курнаков Н С и др.. ЖРХО, 1915(**47**): 871, J. Inst. Metals, 1916(**15**):305

[33] Tammann G. Z. Anorg, Chem., 1919(**107**): 1
[34] Bain E C. Chem and Met, Eng., 1923(**28**): 21 and 65; Trans ATME, 1923(**68**): 625
[35] Johansson C H, Linde J O. Ann. Physik, 1925(**78**): 439; 1927(**82**): 449
[36] 陆学善,梁敬魁. 物理学报,1966(**22**):669
[37] Schubert K. Z. Metallkd., 1955(**46**): 43
[38] Pearson W B. A Handlook of Lattice Spacings and structures of Metals and Alloys. New York: Pergamon, 1958
[39] 张道范,梁敬魁. 物理学报,1966(**22**):1004
[40] 陆学善,梁敬魁,石庭俊等. 物理学报,1980(**29**):469
[41] Кривоглаз M A, Смирнов A A. Теория Упорядочиваючихся Сплавов. Москва: ГИФМЛ, 1958
[42] 梁敬魁,俞育德,丁是玲. 物理学报,1980(**29**): 252
[43] 梁敬魁,王朝果. 化学学报,1982(**40**):985
[44] Liminga R et al.. J. Chem. Phys., 1975(**61**):4388
[45] Liang J K, Tang D S, Che G C. Advances in Science of China, Chemistry, 1991(**3**): 129
[46] 梁敬魁,饶光辉,唐为华等. 自然科学进展,1996(**6**):518(中文版);1996(**6**):641(英文版)
[47] 梁敬魁,饶光辉,唐为华等. 自然科学进展,1996(**6**):641(中文版);1997(**7**):1(英文版)
[48] Rao G H, Liang J K, Zhang Y M et al.. Phys. Rev. B, 1995(**51**): 60
[49] Guo Y Q, Liang J K, Tang W H et al.. Appl, Phys, Lett., 1996(**68**): 260
[50] Tang W H, Liang J K, Chen X L et al.. J. Appl, Phys., 1994(**76**): 4095
[51] Tang W H, Liang J K, Guo Y Q et al.. J. Alloys and Compounds, 1995(**226**): 139
[52] Tang W H, Liang J K, Rao G H et al.. J. Appl. Phys., 1995(**78**): 1884
[53] 唐为华,梁敬魁,杨晔等. 自然科学进展,1994(**4**):489
[54] Tang W H, Liang J K, Rao G H et al.. J. Alloys and Compounds, 1995(**218**): 127
[55] Tang W H, Liang J K, Zhang Y L et al.. Phys. Rev. B, 1994(**49**): 3864
[56] Tang W H, Liang J K, Rao G. H et al.. Phys. Stat. Sol. (a), 1994(**141**):217

第九章　晶体结构修正和键价理论

§9.1　里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构概述

里特沃尔德(Rietveld)全谱衍射峰形拟合修正晶体结构法,或称里特沃尔德全谱拟合修正结构法,简称里特沃尔德法.

里特沃尔德1967年根据多晶中子衍射数据,用全谱衍射峰形拟合法修正晶体结构[1,2],它相当有效地克服了粉末衍射法固有的缺点,即由于衍射峰的重叠而引起衍射信息的损失. 由于粉末衍射的样品比合乎结构分析的单晶体容易制备、且实验技术和设备比较简单,因此粉末衍射峰形全谱拟合法修正晶体结构取得了重要的发展.

里特沃尔德全谱拟合修正结构法,就是利用电子计算机程序逐点(通过一定的实验间隔取衍射数据,一个衍射峰可以取若干点衍射强度数据,这样就可以有足够多的衍射强度实验点)比较衍射强度的计算值和观察值,用最小二乘方法调节结构原子参数和图形参数,使计算全谱与观察全谱符合,即全谱的加权剩余差方因子 R_{WP} 为最小.

$$R_{\mathrm{WP}} = \left\{ \frac{\sum_i w_i \left[Y_i(\mathrm{obs}) - \frac{1}{c} Y_i(\mathrm{calc}) \right]^2}{\sum_i w_i \left[Y_i(\mathrm{obs}) \right]^2} \right\}^{\frac{1}{2}}$$

式中 $Y_i(\mathrm{obs})$ 和 $Y_i(\mathrm{calc})$ 分别为在 $2\theta_i$ 位置观察的衍射强度(扣除背底强度 Y_{bi})和计算强度,它们可能是几个布拉格衍射线强度的叠加,c 是比例常数,w_i 为权因子 $w_i = 1/[\sigma^2(Y_i) + \sigma^2(Y_{bi})]$,其中 σ^2 为均方标准偏差,$\sigma^2(Y_{bi})$ 通常取0,所以 $w_i = [1/\sigma^2(Y_i)]$. 当 $Y_i(\mathrm{obs}) > Y_{\mathrm{lim}}$ 时,$w_i = 1/Y_i(\mathrm{obs})$;当 $Y_i(\mathrm{obs}) \leqslant Y_{\mathrm{lim}}$ 时,$w_i = 1/Y_{\mathrm{lim}}$,Y_{lim} 为最低强度值的四倍.

$$Y_i(\mathrm{calc}) = S \sum_{\mathrm{H}} L_{\mathrm{H}} \mid F_{\mathrm{H}} \mid^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{\mathrm{H}}) (PO)_{\mathrm{H}} A^*(\theta) + Y_{bi} \qquad (9.1)$$

式中 S 是标度因子或称比例因子(scale factor),H代表面指数为(hkl)的布拉格衍射,L_{H} 为面指数H衍射的洛伦兹因数,偏振因数和多重性因数三者的乘积,ϕ 为衍射峰形函数,$(PO)_{\mathrm{H}}$ 为择优取向函数,$A^*(\theta)$ 为试样吸收系数的倒数. F_{H} 为H面指数布拉格衍射的结构因数(包括温度因数在内). 由于所修正的参数不都是线性关系,为了使最小二乘方法能够收敛,初始输入的结构原子参数必须基本正确. 因此,里特沃尔德方法只用于修正结构参数,它不能用于测定未知结构的粉末试样的晶体结构.

里特沃尔德方法用最小二乘方法修正的参数有两类:第一类是通常的结构参

数,包括在不对称单胞内全部原子的位置 x_i, y_i, z_i,标度因子 S,全部原子的各向同性或各向异性的温度因子 B_i. 第二类是图形参数,它包括峰形函数和半高宽随衍射角变化函数的参数,仪器的零点 Z_0,晶体的点阵常数 $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ 以及峰形的不对称参数、择优取向参数、背底参数等.

§9.2　里特沃尔德法发展概况

从 1967 年里特沃尔德根据中子衍射图谱,提出衍射峰形全谱拟合法修正晶体结构以来,由于中子衍射峰形简单,且基本符合高斯分布,在 20 世纪 70 年代初,里特沃尔德衍射峰形全谱拟合法在中子粉末衍射修正晶体结构方面得到了广泛的应用,并获得成功. 其中比较突出的例子是成功地修正了单胞体积为 2178Å^3,空间群为 *Amma* 的正 $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ 晶体的 41 个结构参数和图形参数[3],以及均属于 $P2_1$ 空间群的 Ca_3UO_6 和 Sr_3UO_6 晶体的 29 个参数[4]. 1977 年 Cheetham 等[5] 对中子粉末衍射全谱拟合法进行了综述,总结了 152 篇论文和 170 个化合物中子粉末衍射全谱拟合修正结构的实例(部分见表 9.1). 这些化合物涉及到卤化物、复合卤化物、氧卤化物、氧化物、复合氧化物、硫化物、金属合金,以及金属氢化物等方面.

表 9.1　20 世纪 70 年代中期部分中子衍射全谱拟合修正的晶体结构[5]

化合物	参数数目	空间群	单胞体积/Å^3	R_p/%	参考文献*
CuF_2	3	$P2_1/c$	68.7	6	Fischer P et al.. JPCS, 1974(**35**): 1683
FeF_3	1	$R\bar{3}c$	103.8	5	Jacobson A J et al.. JP, 1974(**7C**):783
YF_3	7	*Pnma*	191.4	8	Cheetham A K et al.. ACS, 1974(**28A**): 55
BiF_3	7	*Pnma*	222.9	9	Cheetham A K et al.. ACS, 1974(**28A**): 55
LaF_3	5	$P\bar{3}c1$	328.6	6	Cheetham A K et al.. AC, 1976(**32B**): 94
CeF_3	5	$P\bar{3}c1$	320.9	13	Cheetham A K et al.. AC,1976(**32B**): 94
TlF	7	*Pm2a*	173.6	–	Alcock N W et al.. JCSD, 1974: 1907
UCl_3	2	$P6_3/m$	207.3	8	Taylor J C et al.. AC, 1974(**30B**): 2803
UBr_3	2	$P6_3/m$	242.6	10	Levy J H et al.. JLCM, 1975(**39**): 265
UI_3	4	*Ccmm*	605.8	15	Levy J H et al.. AC, 1975(**31B**): 880
UCl_4	2	$I4_1/amd$	508.5	12	Taylor J C et al.. AC, 1973(**29B**): 1942
UBr_4	9	$C2/m$	667.0	15	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 2664
MoF_6(193K)	12	*Pnma*	415.6	11	Levy J H et al.. AC,1975(**31B**): 398
WF_6(193K)	12	*Pnma*	422.0	8	Levy J H et al.. JSSC, 1975(**15**): 360
UF_6(193K)	12	*Pnma*	454.2	8	Taylor J C et al.. JSSC, 1975(**14**): 378
MoF_6(290K)	1	*Im3m*	240.8	10	Levy J C et al.. AC, 1975(**31B**): 1065
WF_6(290K)	1	*Im3m*	250.0	13	Levy J C et al.. JLCM, 1976(**45**): 155
UF_6(290K)	12	*Pnma*	461.9	13	Taylor J C et al.. AC,1973(**29B**): 7
β-WCl_6	7	$P\bar{3}m1$	546.3	12	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 1216
UCl_6	7	$P\bar{3}m1$	625.0	16	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 1481
Cs_2CrCl_4	2	$I4/mmm$	447.5	11	Hutchings M T et al.. JSSC,1975(**15**): 313

续表

化合物	参数数目	空间群	单胞体积/Å^3	R_p/%	参考文献*
K_2MnF_4	2	$I4/mmm$	230.4	–	Loopstra B O et al.. PL,1968(**26A**): 526
Li_2MnCl_4	3	$Fd3m$	1159	6	Van Loon C J J et al.. AC,1975(**31B**): 2549
$Na_2Mn_3Cl_8$	4	$R\bar{3}m$	943.2	12	Van Loon C J J et al.. AC, 1975(**31B**): 770
Na_6MnCl_8	1	$Fm3m$	1415	8	Van Loon C J J et al.. AC,1975(**31B**): 770
$CsCoCl_3 \cdot 2H_2O$	15	$Pcca$	715.6	–	Bongaarts A L M et al.. PR,1972(**6B**): 2669
K_2NiF_6	1	$Fm3m$	533.2	16	Taylor J C et al.. JINC,1974(**36**): 1561
Rb_2CuCl_4	4	$Cmca$	803.5	–	Witteveen H T et al.. MRB,1974(**9**): 345
Rb_2CuCl_3Br	4	$Cmca$	828.7	–	Witteveen H T et al.. MRB,1974(**9**):345
$Rb_2CuCl_2Br_2$	4	$Cmca$	854.5	–	Witteveen H T et al.. MRB,1974(**9**): 345
CrOCl	3	$Pmmn$	94.6	–	Christensen A N et al.. ACS,1974(**28A**): 1171
$UOCl_2$	24	$Pbam$	1086	14	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 175
UO_2Cl_2	9	$Pnma$	419.8	–	Taylor J C et al.. AC,1973(**29B**): 1073
$UO_2Cl_2 \cdot H_2O$	18	$P2_1/m$	275.6	12	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 169
$UO_2Cl_2 \cdot D_2O$	18	$P2_1/m$	276.2	12	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 169
$D_2O \cdot 11Al_2O_3$	13	$P6_3/mmc$	614.3	15	England W A et al.. CC, 1976: 895
FeOOH	7	$P2_1nm$	65.5	–	Pernet M et al.. SSC,1975(**17**): 1505
Y_2O_3	4	$Ia3$	1192	6	Bonnet M et al.. AC,1975(**31A**): 264
NbO_2	18	$I4_1/a$	1122	11	Cheetham A K et al.. AC,1976(**32B**): 1579
TeO_2(1bar)	4	$P4_12_12_1$	175.5	–	Worlton T G et al.. PR,1975(**12B**):1899
TeO_2(19.8bar)	9	$P2_12_12_1$	168.4	–	Worlton T G et al.. PR,1975(**12B**): 1899
Pr_7O_{12}	9	$R\bar{3}$	293.0	13	Von Dreele R B et al.. AC,1975(**31B**): 971
Nd_2O_3	2	$P\bar{3}m1$	–	7	Bourcherle J X et al.. AC,1975(**31B**): 2745
WO_3	24	$P2_1/n$	422.9	–	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**): 1420
Bi_2O_3	15	$P2_1/c$	330.2	–	Infante-Barros C E. Ph. D Thesis. Univ. Oxford 1975
α-U_3O_8	3	$P\bar{6}2m$	166.5	–	Loopstra B O et al.. JAC,1970(**3**): 94
β-U_3O_8	10	$Cmcm$	671.8	–	Loopstra B O et al.. AC,1970(**26B**): 656
$D_2U_3O_{10}$	21	$P\bar{1}$	212.3	16	Taylor J C et al.. AC,1974(**30B**): 151
$TiNb_2O_7$	28	$A2/m$	796.4	9	Von Dreele R B et al.. PRSL,1974(**338A**): 311
正-$Ti_2Nb_{10}O_{29}$	41	$Amma$	2178	11	Von Dreele R B et al,PRSL,1974(**338A**): 311
$BaTiO_3$	3	$R3m$	64.0	–	Hewat A W. Ferroelectrics,1974(**6**): 215
$DyCrO_3$	7	$Pbnm$	220.2	–	Van Laar B et al.. JP,1971(**32**): 301
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}MnO_{2.84}$	2	$P6_3/mmc$	246.9	11	Jacobson A J et al.. AC,1976(**32B**): 1003
$Ba_{0.1}Sr_{0.9}MnO_{2.96}$	2	$P6_3/mmc$	235.3	11	Jacobson A J et al.. AC,1976(**32B**): 1003
$La_{1-x}Ba_x^-Mn_{1-y}Ti_yO_3$	7	$Pnma$	244.7	–	Elemans J B A A et al.. JSSC,1971(**3**): 590
α-$NaFeO_2$	1	$R\bar{3}m$	127.5	–	Tomkowicz Z et al,PSS,1974(**23**a): 683
$BaFeO_{2.79}$	5	$P6_3/mmc$	390.0	13	Jacobson A J. AC,1976(**32B**): 1087
$BiFeO_3$	6	$R3c$	123.4	8	Jacobson A J et al.. JP,1975(**8C**): 844
$Sr_2Fe_2O_5$	9	$Icmm$	488.8	9	Greaves C et al.. AC,1975(**31B**): 641
$GeO_2 \cdot 9Nb_2O_5$	18	$I4/m$	947.6	10	Anderson J S et al. ,PRSL,1975(**346A**): 139
$NaNbO_3$	15	$Pbma$	475.6	–	Hewat A W. Ferroelectrics,1974(**7**): 83
$KNbO_3$(543K)	3	$P4mm$	64.9	–	Hewat A W. JP,1973(**6C**): 2559

续表

化合物	参数数目	空间群	单胞体积/Å^3	R_p/%	参考文献*
$KNbO_3$(295K)	5	*Amm*2	129.3	–	Hewat A W. JP,1973(**6C**):2559
$KNbO_3$(230K)	4	*R*3*m*	64.8	–	Hewat A W. JP,1973(**6C**):2559
$Na_{1-x}K_xNbO_3$	9	*Pm*	239.4	–	Ahtee M et al.. AC,1975(**31A**):846
$Ba_4Sb_3LiO_{12}$	1	$Im\bar{3}m$	554.8	6	Jacobson A J et al.. AC,1974(**30B**):1705
$Ba_3Ta_2ZnO_9$	4	$P\bar{3}m1$	205.5	8	Jacobson A J et al.. AC,1976(**32B**):1083
$Ba_4Ta_3LiO_{12}$	6	$P6_3/mmc$	554.7	11	Collins B M et al. ,JSSC,1974(**10**):29
$Ba_5W_3Li_2O_{15}$	9	$P6_3/mmc$	680.6	9	Jacobson A J et al.. AC,1974(**30B**):816
$BaPbO_3$	3	*Imma*	308.4	11	Thornton G et al.. MRB,1976(**11**):837
$BaBiO_3$	7	*I*2/*m*	328.8	6	Cox D E et al.. SSC,1976(**19**):969
$CaUO_4$	2	$R\bar{3}m$	228.7	5	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**):787
$SrUO_4$	8	*Pbcm*	356.0	11	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**):787
$BaUO_4$	8	*Pbcm*	385.8	13	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**):787
Ca_2UO_5	21	$P2_1/c$	466.6	13	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**):787
Sr_2UO_5	21	$P2_1/c$	517.1	10	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**):787
Ca_3UO_6	29	$P2_1$	283.1	11	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**):787
Sr_3UO_6	29	$P2_1$	315.0	12	Loopstra B O et al.. AC,1969(**25B**):787
$Ca_3Cr_2(GeO_4)_3$	3	*Ia*3*d*	1842	–	Prandl W. SSC,1972(**11**):645
$Al_2Mn_3(SiO_4)_3$	3	*Ia*3*d*	1569	–	Prandl W. PSS,1973(**55**b):K159
$Al_2Mn_3(GeO_4)_3$	3	*Ia*3*d*	1683	–	Prandl W. PSS,1973(**55**b):K159
$Ca_3Fe_2(GeO_4)_3$	3	*Ia*3*d*	1872	–	Prandl W. SSC,1972(**10**):529
$Tb_3Fe_5O_{12}$	3	*Ia*3*d*	1923	8	Fuess H et al.. SSC,1976(**18**):557
VAs	2	*Pnam*	123.8	–	Selte K el al.. ACS,1972(**26**):4057
Cr_2S_3	2	$R\bar{3}$	509.0	–	Popma T J A et al.. JPCS,1971(**32**):581
CrAs	4	*Pnma*	121.5	–	Selte K et al.. ACS,1971(**25**):1703
$CrSb_2$	2	*Pnnm*	135.5	–	Holseth H et al.. ACS,1970(**24**):3309
MnBi	3	$P222_1$	193.8	–	Andersen A F et al.. ACS,1972(**26**):175
$MnBi_{0.9}Sb_{0.1}$	3	$P222_1$	184.1	–	Andersen A F et al.. ACS,1972(**26**):175
Fe_3Se_4	6	*I*2/*m*	246.1	–	Andersen A F et al.. ACS,1970(**24**):2435
FeAs	4	*Pnma*	110.4	–	Selte K et al.. ACS,1972(**26**):3101
CoAs	4	*Pnma*	108.3	–	Selte K et al.. ACS,1971(**25**):3277
$Ni_{1.67}Te_2$	1	$P\bar{6}2m$	72.3	6	Coffiu P et al.. JP,1974(**7C**):2781
$NiTe_2$	1	$P\bar{6}2m$	67.7	6	Coffiu P et al.. JP,1974(**7C**):2781
$LiVS_2$	1	$P\bar{3}m1$	58.2	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**):590
$LiCrS_2$	1	$P\bar{3}m1$	62.7	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**):590
$NaCrS_2$	1	$R\bar{3}m$	213.3	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**):574
$KCrS_2$	1	$R\bar{3}m$	235.9	–	Van Laar B et al.. JSSC. 1973(**6**):384
$CuCrS_2$	3	*R*3*m*	196.3	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**):574
$AgCrS_2$	3	*R*3*m*	217.0	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**):574
$NaCrSe_2$	1	$R\bar{3}m$	246.1	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**):574
$AgCrSe_2$	3	*R*3*m*	248.9	–	Engelsman F M R et al.. JSSC,1973(**6**):574
$Mn_{0.25}NbS_2$	4	$P6_3/mmc$	472.2	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**):154
$Mn_{0.25}TaS_2$	4	$P6_3/mmc$	480.0	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**):154

续表

化合物	参数数目	空间群	单胞体积/Å³	R_p/%	参考文献*
$Fe_{0.33}TaS_2$	5	*P*6₃/*mmc*	349.0	–	Van Laar B et al.. JSSC,1971(**3**): 154
Tm_2Fe_{17}	5	*P*6₃/*mmc*	509.1	–	Elemans J B A A et al.. PSS,1974(**24a**): K125
$ThFe_{5-5x}Ni_{5x}$	1	P$\bar{3}$m1	91.3	8	Elemans J B A A et al.. PSS,1975(**29a**): 595
LaD_{2+x}	5	*I*4₁*md*	359.7	9	Titcomb C G et al.. JP,1974(**7C**): 2409
CeD_{2+x}	5	*I*4₁*md*	338.8	8	Titcomb C G et al.. JP,1974(**7C**): 2409
PrD_{2+x}	5	*I*4₁*md*	334.4	14	Titcomb C G et al.. JP,1974(**7C**): 2409
$LaCo_5D_{3.35}$	2	*Cmmm*	198.6	8	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$PrCo_5D_{3.6}$	2	*Cmmm*	193.4	6	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$PrCo_5D_{2.9}$	5	*Im*2*m*	376.2	7	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$NdCo_5D_{2.8}$	5	*Im*2*m*	373.4	12	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$CeCo_5D_{2.55}$	3	*Ccmm*	363.0	9	Kuijpers F A et al.. JPCS,1974(**35**): 301
$(NH_4)H_2PO_4$	3	*I*$\bar{4}$2*d*	423.2	–	Hewat A W. Nature,1973(**246**): 90
KCN (22kbar,347K)	1	*Pm*3*m*	55.2	–	Decker D L et al.. PR,1974(**10B**): 3584
KCN (25kbar,296K)	4	*Cm*	107.6	–	Decker D L et al.. PR,1974(**10B**): 3584
$Ca(ND_3)_6$	6	*Im*3*m*	732.4	11	Von Dreele R B et al.. JPC,1975(**79**): 2992
$Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14D_2O$	7	*Fm*3*m*	1046	7	Buser H J et al.. ZPC,1974(**92**): 354
$D_3Co(CN)_6$	4	*P*$\bar{3}$*m*1	204.5	10	Güdel H U et al.. JCP. 1972(**56**): 674
$KH(IO_3)_2$	6	*P*2₁/*c*	1247	7	Kemper G et al.. CJC,1972(**50**): 1134
$Ni(IO_3)_2 \cdot 2D_2O$	21	*Pbca*	736.0	7	Elemans J B A A et al.. Physica,1972(**57**): 215
TaON	9	*P*2₁/*c*	127.2	13	Armytage D et al.. AC,1974(**30B**): 809
C_2D_2	4	*Acam*	206.0	8	Koski H K. AC,1975(**31B**): 933
$(C_2H_4)_n$	6	*Pnma*	88.0	–	Avitabile Q et al.. JPS,1975(**13**): 351
NaO_2(293K)	1	*Fm*3*m*	167.5	10	Ziegler M et al.. HPA,1976(**49**): 57
NaO_2(4.2K)	2	*Pnnm*	80.5	14	Ziegler M et al.. HPA,1976(**49**): 57
SF_6	1	*Im*3*m*	206.9	8	Taylor J C et al.. JSSC,1976(**18**): 241
CrOOH	7	*Pnnm*	62.5	5	Christensen A N et al.. JSSC,1976(**19**): 299
CrOOD	7	*Pnnm*	62.5	6	Christensen A N et al.. JSSC,1976(**19**): 299
CoMnSi	6	*Pnma*	147.2	–	Binczycka H et al.. PSS,1976(**35a**): K69
$SrZrO_3$	6	*Pbnm*	275.8	13	Ahtee A et al.. AC,1976(**32B**): 3243
γ-NbN	5	*P*4/*m*	656.6	9	Christensen A N et al.. ACS,1976(**30A**): 219
$Cs_2LiCr(CN)_6$	7	*P*4/*mnc*	622.5	–	Chowdhury M R. AC,1976(**32B**): 2728
CsO_2	1	*I*4/*mmm*	147.3	13	Ziegler M et al.. HPA,1976(**49**): 57
γ-UO_3(373K)	7	*I*4₁/*amd*	951.4	6	Loopstra B O et al.. JSSC,1977(**20**): 9
γ-UO_3(293K)	10	*Fddd*	1893	10	Loopstra B O et al.. JSSC,1977(**20**): 9

* AC-Acta Cryst.; ACS-Acta Chem. Scand.; CC-Chem. Commun.; CJC-Canad. J. Chem.; HPA-Helv. Phys. Acta; JAC-J. Appl. Cryst.; JCP-J. Chem. Phys.; JCSD-J. Chem. Soc. Dalton; JINC-J. Inorg. Nucl. Chem; JLCM-J. Less-Common Metals; JP-J. Phys.; JPC-J. Phys. Chem.; JPCS-J. Phys. Chem. Solid; JPS-J. Polym. Sci. (Lett); JSSC-J. Solid State Chem.; MRB-Mater. Res. Bull.; PL-Phys. Lett.; PR-Phys. Rev.; PRSL-Proc. Roy. Soc. Londan; PSS-Phys. Status Solidi; SSC-Solid State Commun.; ZPC-Z. Phys. Chem. (Neue Folge)

1977 年以后里特沃尔德全谱拟合修正晶体结构的方法开始用于 X 射线粉末衍射,其中包括同步 X 射线辐射源的应用[6~9],得到很大的发展. 根据里特沃尔德不完全的统计,至 1990 年用里特沃尔德全谱拟合修正了近 2000 个晶体结构[10]. 1979 年 Young[11]归纳了里特沃尔德方法应用于 X 射线衍射的状况,对属于 15 种空间群近 30 种不同的材料,包括无机化合物、有机物、矿物、人齿釉等都成功地用这种方法进行了修正,剩余方差因子(residual variance factor)R_p值为 12% ~28%,平均为 20%,而中子衍射数据 R_p 为 5% ~17%,平均为 10%. 随后 20 世纪 80 年代一些作者对里特沃尔德法进行了较为全面地评述和进一步的研究[12~18].

20 世纪 90 年代初期国际晶体学联合会粉末衍射委员会,鉴于里特沃尔德全谱拟合法在根据粉末衍射数据修正晶体结构方面的广泛应用,为有效地使用里特沃尔德全谱拟合法提高修正晶体结构的准确度. 以美国国家标准局(NBS,现为NIST)的 $PbSO_4$(批号为 93240)和日本大阪 Cement Compang Ltd 高纯平均晶粒度为 620Å 的单斜 ZrO_2(Lot No UP6856)作为标准样品,进行检测. $PbSO_4$ 属正交晶系,空间群为 *Pbnm*,点阵常数 a =6. 96Å,b =8. 48Å,c =5. 40Å. 不对称单位含 6 个原子,待测原子位置参数为 11. 单斜 ZrO_2 的空间群为 $P2_1/c$,点阵常数a =5. 15Å,b =5. 21Å,c =5. 32Å,β=99. 22°. 不对称单位含 3 个原子,9 个原子位置参数.

$PbSO_4$ 的粉末衍射数据用 Philips PW1050 竖式准聚焦布拉格-布伦塔诺型测角仪收集,Cu$K\alpha$ 辐射. $PbSO_4$ 试样从背面压进 10mm×20mm 矩形样品架. 入射和衍射线的 Soller 狭缝接收角约为 5°,发散、散射和接收光栏分别为 1°、1°和 0. 2mm,石墨弯晶单色器. PW1710 衍射仪控制系统,在 21℃,2θ 从 10°到 160°阶梯扫描,步长 0. 025°,每步停留 10s,最大计数为 15700,衍射线最小的半高宽(FWHM)约为 0. 09°(第 3 条衍射线). 中子衍射数据用法国 Grenoble Institute Laue-Langevin 多探头 DIA 设备收集,波长为 1. 909Å,$PbSO_4$ 试样装在直径为 16mm,长为 50mm 钒管中,在 22℃,2θ 从 10°到 156°,每步间隔为 0. 05°,最大累计为 22000 计数,中子衍射图谱的最小半高宽为 0. 37°(2θ 为 110°).

国际晶体学联合会粉末衍射委员会将上述方法收集的 $PbSO_4$ X 射线和中子衍射数据,以及单斜 ZrO_2 试样分别送 18 个国家 48 个研究组或个人,进行里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构,其目的如下:

(1) 抽样评估目前普遍采用的里特沃尔德法修正程序;

(2) 试验里特沃尔德法修正结构不同策略的效果和极限;

(3) 通过与单晶结构分析结果的比较,评价里特沃尔德法修正结果模型参数的准确性和精确度;

(4) 对于单斜 ZrO_2 试样还将比较不同的实验设备、测试方法和收集数据的方式.

Hill 等分别在 1992 年[19]和 1994 年[20]对各实验室的结果,进行分析和评估,

提出如下建议：

(1) 里特沃尔德法修正结构的软件很多，其中大部分都明显地不同于原始的编码，建议使用者要详尽地了解各软件编码的准则，以便正确使用. 修正策略细节，例如衍射线峰宽、峰形、背底、计算范围的选择等使用不同的参数，对分析结果会有重要影响. 修正的参数数目不能多于实验数据所可能修正的参数数目. 此外，也不应该在收敛之前，结束修正工作. 不适当的修正策略，所推导的晶体结构参数可相差 30%.

(2) 应用通常 X 射线、同步辐射 X 射线、固定波长和时间飞行中子等四种衍射设备，应用石墨单色器和正比、闪烁或多探头的探测系统都可以收集到高质量的衍射数据. 数据收集的条件，包括全谱收集的步数、步宽、每步停留时间、衍射强度(特别是高角度)、面间距 d 值范围和布拉格衍射数目等，都明显地影响里特沃尔德法修正的结果，应给予重视. 一般而言，最佳的时间效率的数据收集条件是：最强一步的累计计数为 10,000 ~ 20,000 之间，阶梯扫描步宽为半高宽的 0.2 ~ 0.3 宽度. 面间距 d 值的收集范围尽可能大，其目的在增加实验观察数目/测定参数比.

单波长入射线的衍射峰最狭，角分辨率最高. 固定波长中子衍射线最宽，分辨率最低，其峰宽通常比 X 射线衍射大三倍. 仪器的布局和调整可明显影响数据收集的质量，例如，在光路上应用小接收角的 Soller 光栏可降低衍射峰的不对称性.

不同设备收集粉末衍射数据的峰值/背底比有很大的差别，通常用的准聚焦布拉格-布伦塔诺型衍射仪，峰值/背底比为 21 ~ 117，但透射式 X 射线衍射峰值/背底比一般为 4 ~ 37，固定波长的中子衍射峰值/背底比为 4 ~ 13，峰值/背底比最佳的是用单色入射同步辐射收集的数据可高达 274. 设备的调整可显著改善峰值/背底比. 例如对于 X 射线设备，改善接收光栏的开孔角，以及脉冲高度分析器等均可改善峰值/背底比.

(3) 影响 $PbSO_4$ 和单斜 ZrO_2 晶体结构参数修正准确度有以下主要因素：

(i) 应用不合适的峰形函数. 衍射峰形(特别是 X 射线衍射)具有赝-沃伊格特或皮尔森Ⅶ函数性质，高斯峰形函数是不合适的. 在部分中子衍射图谱中应用高斯峰形函数也将导致图形拟合结果较差(即 R_P 或 R_{WP} 较大). 衍射峰与背底之间不正确的划分，将导致原子热振动参数不正确. 居间的洛伦兹峰形函数也难以拟合全谱的峰形.

(ii) 在衍射峰重心位置的两边应用过宽的衍射角范围，在衍射峰周围过宽的阶梯扫描窗口将引起严重的衍射峰钝化，导致衍射峰与背底间强度的不正确划分，使得测定的原子热振动参数不正确.

(iii) 应用不合适的背底模型.

(iv) 在修正结构时，过多地删去高角度的衍射数据. 如果修正结构用的数据

只收集面间距 d 值大于 1Å 的衍射线,这个限制必然只包括约 140 条衍射线,因而实验观察数目/待测参数比(取决修正参数的数目)约为 3 到 6 之间,这严重影响晶体结构参数(特别是原子热振动参数)修正的精确度和准确度(除非常好的分辨图谱外). 一般而言,比较合理的数据收集的 d 值范围,观察实验数目/待修正结构参数之比必须大于 10 ∶1.

(v)衍射设备的分辨率不高或/和对于最强的衍射线峰值/背底比小于 50,导致重叠峰之间和弱衍射峰与背底之间难以识别.

(vi)在衍射图谱中最强一步的衍射强度小于 2000 计数. 使得弱衍射峰与背底之间的识别发生困难.

(vii)在最小二乘方法修正过程中不合适的收敛标准. 如果在最后一轮待测参数的标准偏差为 30% 时,终止修正,可能所得的晶体结构参数不正确. 在这种情况下,必须改变某些参数值,再继续修正. 如果最终的标准偏差为 10% 或更小,则可确认已经达到收敛.

(4)各个实验室对于 $PbSO_4$ 衍射数据和用不同设备收集的单斜 ZrO_2 衍射数据,里特沃尔德法全谱拟合修正结果表明,与单晶结构分析的结果基本一致. 中子衍射法对原子位置参数修正的结果,特别是对于轻原子氧,优于 X 射线衍射的结果. 各个实验室和不同方法测得结果的差别大于各自实验室同一方法所得结果的标准偏差. 例如,以单斜 ZrO_2 为例,里特沃尔德法修正的原子位置参数、原子热振动参数(温度因数)和点阵常数各实验室间的平均误差比各自实验室的标准偏差分别约大 2 倍、5 倍和 16 倍.

1995 年由 Young 主编了 *The Rietveld Method* 一书[21],内容包括:里特沃尔德方法综述性介绍,里特沃尔德方法回顾,里特沃尔德全谱拟合修正的数学概貌,实验数据收集策略,里特沃尔德分析的背底模型,X 射线粉末衍射分析图形拟合,里特沃尔德方法中晶体不完整性宽化和峰形,X 射线粉末衍射图谱的布拉格衍射峰形,里特沃尔德法修正结构的限制与约束,时间 - 飞行脉冲中子衍射数据的里特沃尔德法修正,X 射线与中子衍射相结合里特沃尔德法修正,里特沃尔德法RIETAN和PREMOS分析程序介绍及其应用,位置约束与非约束粉末衍射图谱分解方法、应用粉末衍射数据从头算方法测定晶体结构等. 里特沃尔德法在粉末衍射工作中得到了广泛的应用,目前它除了用于修正晶体结构外,还用于物相的定量分析、晶体点阵常数的精确测量、晶粒度的测定等.

1999 年国际晶体学联合会粉末衍射委员会制定了里特沃尔德法全谱拟合修正晶体结构的通用指南概要[22].

从目前来看,普通 X 射线发生器的粉末衍射所得的结果,其准确度不如中子衍射,主要的原因是反映 X 射线衍射的峰形函数十分复杂,目前所使用的峰形函数尚不够满意,尚未找到一个普遍适用的表达式. 尽管如此,里特沃尔德法已发展

成为X射线修正晶体结构的重要方法. 这不仅是因为在无法获得单晶的情况下,晶体的结构分析只能靠粉末衍射方法,而且在粉末衍射法中,吸收、消光及其他系统的效应不存在或成为各向同性,而易于校正和测定. 另外,粉末衍射法对于固溶体中溶质的占位、原子参数的确定都是有力的手段.

§9.3　粉末衍射线峰形函数

粉末衍射的图形取决于一系列因素,其中包括试样本身的特性,如试样的晶体结构、完整性、畸变度、晶粒度、应变、缺陷、择优取向等,以及实验条件,如所用的不同实验方法,单色器性能,仪器准直系统的几何特性等. 在这些因素的参与作用下就产生了特定的粉末衍射峰形. 其衍射峰形随2θ变化,还可能是(hkl)的函数. 正确描述衍射峰形是里特沃尔德法修正结构是否能够获得满意结果的关键.

为了使峰形函数适用于全谱,除了使用正确的峰形函数表达式外,还必须考虑衍射线的半高宽H和峰形不对称性A随衍射角θ的变化. 表9.2列出常用的几种描述衍射线峰形的表达式[23].

对于X射线衍射和固定波长的中子衍射,最广泛应用的是赝-沃伊格特(pseudo-Voigt,“pV”)函数,它是高斯函数和洛伦兹函数按$(1-\eta)/\eta$比例简单的线性组合,η是赝-沃伊格特混合参数. 赝-沃伊格特函数可以十分满意地描述X射线衍射的对称部分,附加不对称函数可以比较准确地描述主要由于轴向发散所产生的衍射峰形不对称性. 对于主要是仪器宽化的X射线衍射线峰形,η从低角度主要是高斯函数组分到高角度主要是洛伦兹函数组分线性变化. 赝-沃伊格特函数的优点在于,它在物理上比较直观地模拟整个角度范围衍射线的峰形. 皮尔森Ⅶ(Pearson Ⅶ)函数虽然没有物理基础,但在峰形拟合修正晶体结构时,同样可以得到满意的结果.

实际应用的峰形函数可以选择单一衍射峰作为标准峰. 根据一些特征数值进行拟合,计算的衍射曲线分为对称和非对称两部分,标准峰自动反映试样和仪器两部分的贡献,并用于描述衍射图谱中全部其他衍射峰(包括半高宽以及对称和不对称部分随2θ的变化).

不管选用何种形式的峰形函数,衍射背底的确定对于里特沃尔德法修正晶体结构都是十分重要的. 根据经验,当衍射强度下降到峰值的0.1%~1.0%以下时,就可以认为已降到衍射背底的水平. 衍射峰的角范围选择取决于衍射峰形函数,洛伦兹(Lorentzian)函数的衍射峰范围远宽于高斯(Gaussian)函数的衍射峰. 图9.1是不同衍射峰范围计算的洛伦兹衍射峰,随着衍射峰范围的减小,峰尾切断效应愈明显. 表9.3是纯洛伦兹函数和纯高斯函数,在不同角范围(用半高宽表示)积分强度(总面积)的差别[22]. 如果衍射峰的角范围选择得太小,则衍射强度偏

表 9.2　里特沃尔德法常用的几种峰形函数表达式[23]

函数		名称
(a) $\frac{C_0^{1/2}}{H\pi^{1/2}}\exp(-C_0(2\theta_i-2\theta_0)^2/H^2)$	$C_0=4\ln2$	高斯(‘G’)
(b) $\frac{C_1^{1/2}}{\pi H}\left[1+C_1\frac{(2\theta_i-2\theta_0)^2}{H^2}\right]^{-1}$	$C_1=4$	洛伦兹(‘L’)
(c) $\frac{2C_2^{1/2}}{\pi H}\left[1+C_2\frac{(2\theta_i-2\theta_0)^2}{H^2}\right]^{-2}$	$C_2=4(2^{1/2}-1)$	改进的洛伦兹 1 型
(d) $\frac{C_3^{1/2}}{\pi H}\left[1+C_3\frac{(2\theta_i-2\theta_0)^2}{H^2}\right]^{-3/2}$	$C_3=4(2^{2/3}-1)$	改进的洛伦兹 2 型
(e) $\eta L+(1-\eta)G$, $\eta=NA+NB\cdot(2\theta)$ NA,NB 为可修正的变量.		赝-沃伊格特 (‘pV’)
(f) $\frac{C_4}{H}\left[1+4(2^{1/m}-1)\frac{(2\theta_i-2\theta_0)^2}{H^2}\right]^{-m}$ $C_4=\frac{2\Gamma m(2^{1/m}-1)^{1/2}}{\Gamma(m-0.5)\pi^{1/2}}$ $m=NA+NB/2\theta+NC/(2\theta)^2$, NA,NB,NC 为可修正的变量		皮尔森 Ⅶ
(g) Modified Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt Mod-TCH pV $=\eta L+(1-\eta)G$, $\eta=1.36603q-0.47719q^2+0.1116q^3$ $q=H_L/H$ $H=(H_G^5+AH_G^4H_L+BH_G^3H_L^2+CH_G^2H_L^3+DH_GH_L^4+H_L^5)^{0.2}$ $A=2.69269$, $B=2.42843$, $C=4.47163$, $D=0.07842$ $H_G=(U\tan^2\theta+V\tan\theta+W+Z/\cos^2\theta)^{1/2}$,或 $(U\tan^2\theta+V\tan\theta+W+Z\cot^2\theta)^{\frac{1}{2}}$ $H_L=X\tan\theta+Y/\cos\theta$,或 $X\tan\theta+Y/\cos\theta+Z$ U,V,W,X,Y,Z 为可修正的变量 $A=1\pm p(2\theta_i-2\theta_0)^2\cot\theta_0$,$p$ 为不对称参数		改进的 TCH 赝-沃伊格特(Mod-TCH pV)

低. 从表 9.3 可见,对于洛伦兹函数衍射峰范围取 30 半高宽时,积分强度为 99%;而对于高斯函数,衍射峰范围只要取 2.2 半高宽,其积分面积即已超过 99%.

对于同步辐射 X 射线源,一般说来,衍射峰形函数的对称部分应用赝-沃伊格特函数计算,可以获得满意的结果. 对于应用晶体单色器收集的高分辨衍射数据,衍射峰形的仪器部分贡献将是很小,其衍射峰形主要取决于样品效应,即趋于高洛伦兹函数成分. 对于这样的实验数据,衍射峰的角范围至少取 40 半高宽. 由于衍射线的本征峰宽很窄,在低角度部分不对称宽化将可能十分显著,通常必须加以校正.

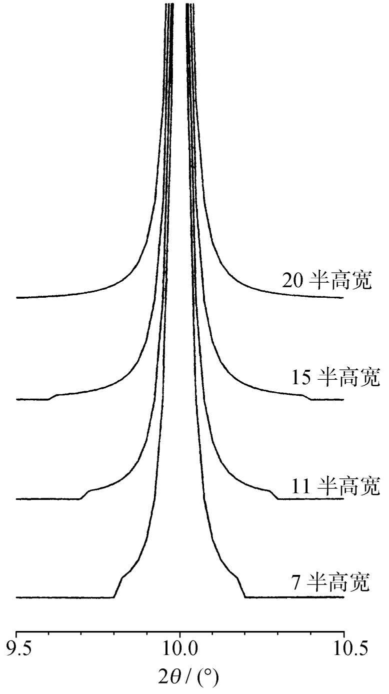


图 9.1　用不同衍射峰范围计算的洛伦兹衍射峰

随着衍射峰范围的减小,峰尾切断效应愈明显

表 9.3　纯洛伦兹和高斯峰形函数的衍射峰范围对积分强度的影响

纯洛伦兹函数峰形的衍射峰范围			纯高斯函数峰形的衍射峰范围		
峰高/%	半高宽数	总面积/%	峰高/%	半高宽数	总面积/%
0.990	5	93.67	10.57	1.8	96.60
0.249	10	96.84	6.17	2.0	98.17
0.111	15	97.90	3.40	2.2	99.07
0.062	20	98.43	1.82	2.4	99.53
0.040	25	98.75	0.90	2.6	99.79
0.028	30	98.96	0.43	2.8	99.90
0.020	35	99.11	0.19	3.0	99.96
0.015	40	99.22	0.079	3.2	99.98

对于时间飞行中子衍射,用于里特沃尔德法修正结构的峰形函数比 X 射线或固定波长中子衍射的峰形函数复杂,因为中子脉冲结构包含附加的不对称的宽化效应. 单个衍射的峰形函数 ϕ 的经验表达式为:

$$\phi(\Delta P) = N[\exp(u)\mathrm{erfc}(x) + \exp(v)\mathrm{erfc}(y)] \tag{9.2}$$

式中 erfc 为附加误差函数,N,u,v,x,y 为有关的参数,它们与晶面间距 d 值、探测器的散射角、中子源不同特性以及峰形的偏离衍射位置 ΔP 等具有不同的函数的关系.

§9.4　里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构策略

里特沃尔德法修正晶体结构的峰形函数见表 9.2,其中比较常用的有赝-沃伊格特峰形函数和皮尔森 Ⅶ峰形函数. 选择正确的修正晶体结构的策略,可节省大量时间和避免过失. 对于固定 X 射线和中子辐射波长的粉末衍射数据,在正确确定空间群,精确点阵常数和结构模型后,开始修正时,可先假设温度因子 B,峰宽参数 U, V 和仪器零点,以及改进的 TCH 赝-沃伊格特函数中的 X, Y, Z 均为零. 峰宽参数 W 取衍射图谱中部衍射线半高宽的平方,衍射背底可根据比较明确的背底部分进行估算. 衍射背底的正确确定是十分重要的,它将影响温度因子的正确性. Young[23] 建议修正参数的顺序见表 9.4.

表 9.4　固定波长的 X 射线和中子衍射法修正参数的顺序

参数	线性	稳定性	修正顺序	备　注
比例常数	是	稳定	1	假如结构模型不正确,比例常数可能是错的.
试样偏离	非	稳定	1	如果试样非无限吸收,将引起零点偏离.
平直背底	是	稳定	2	——
点阵常数	非	稳定	2	一个或多个不正确的点阵常数,将引起衍射峰标定的错误,而导致虚假最小的 R 因子.
复杂背底	非	稳定(?)	2 或 3	如果背底参数多于模拟需要,将可能引起偏差相互抵消,导致修正失败.
W	非	差	3 或 4	U、V、W 具有很高的相关性,不同数值的组合可导致实质上相同的结果.
原子参数	非	好	3	图示和衍射指数可评估是否存在择优取向.
占有率与温度因子	非	?	4	二者具有相关性.
U, V 等	非	不稳定	最后	U、V、W 具有很高的相关性,不同数值的组合可导致实质上相同的结果.
温度因子各向异性	非	不稳定(?)	最后	——
仪器零点	非	稳定	1,4 或不修正	对于稳定的测角仪,零点偏差不具有重要意义,因为试样的不完全吸收,将引起零点偏离.

Cooper 等[24~26] 认为,结构参数和图形参数是由衍射图谱的两种不同特性决定的. 结构参数取决于衍射线的积分强度,它与衍射位置无关. 而图形参数则是由衍射线的峰形和位置决定的. 因此他们建议,用里特沃尔德全谱拟合修正结构时

应分两步进行修正,先修正图形参数,第二步修正结构参数,当两组参数的拟合优值相似时,修正结果才是满意的.

假如由于某些原因,例如结构模型的初始结构参数不完全正确、衍射峰严重重叠或/和衍射强度划分不正确等,可能导致观察强度与计算强度的明显不一致,这使图形参数(包括衍射峰形不对称性和半高宽随 2θ 的变化,2θ 的修正,点阵常数等)修正复杂化. 在这种情况下,可采用 1988 年 Le Bail 等人[27]提出的"无结构"法(其关系式见式(7.31),它用于从粉末衍射图谱中提取积分强度进行结构测定). 简单调整衍射强度与观察强度相一致,以便获得比较合理图形参数的初始值,进行图形参数的修正. 不正确的图形参数会产生不同的特征图形,图 9.2 至图 9.6 是若干种计算图形与观察结果的不同误差.

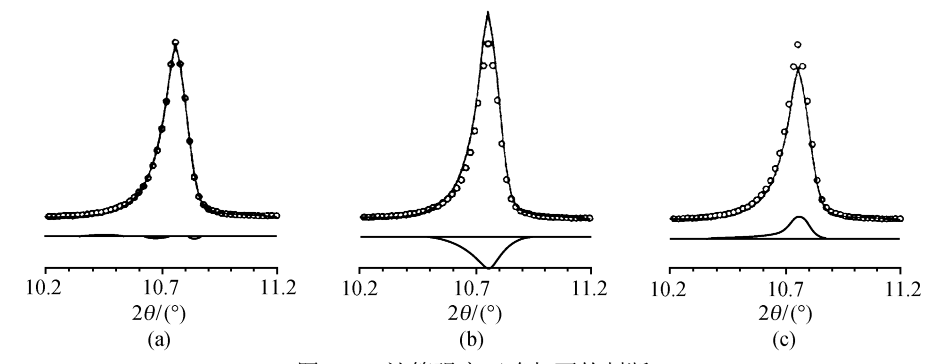


图 9.2 计算强度正确与否的判断

圆圈为观察值,实线为计算值,底部为观察与计算的差值

(a) 衍射峰形拟合得很好;(b) 计算强度太高,观察与计算的差值为负(在衍射峰位置);

(c) 计算强度太低,观察与计算的差值为正(在衍射峰位置)

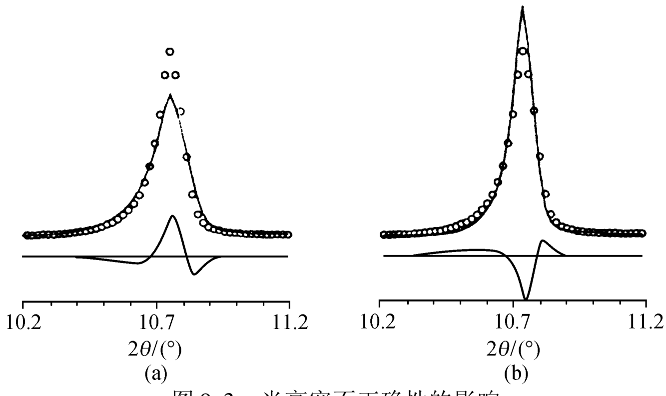


图 9.3 半高宽不正确性的影响

圆圈为观察值,实线为计算值,底部为观察与计算的差值

(a)半高宽太大计算的衍射峰形,观察与计算差值的特征为负一正一负;

(b)半高宽太小计算的衍射峰形,观察与计算差值的特征为正一负一正

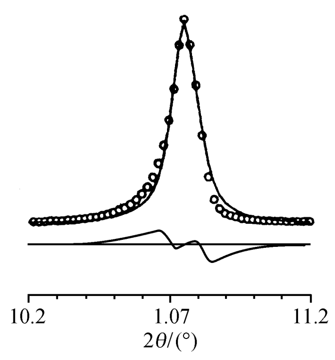


图 9.4　过分对称峰形函数的影响

圆圈为观察值，实线为计算值，底部为观察与计算的差值

观察与计算差值主要是在衍射峰的尾部，其特征是低角度为正，高角度为负

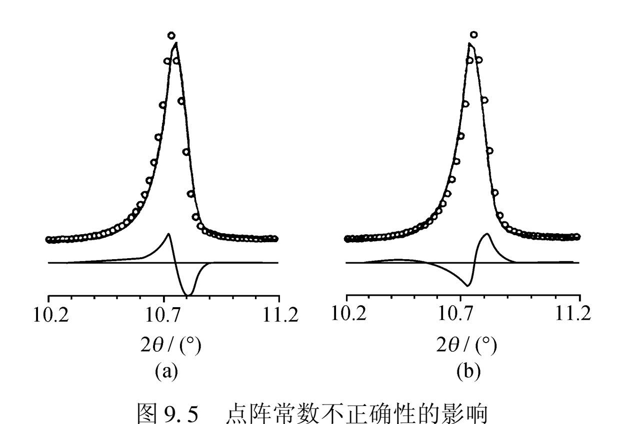


图 9.5　点阵常数不正确性的影响

圆圈为观察值，实线为计算值，底部为观察与计算的差值

（a）衍射角 2θ 太大计算的衍射峰形观察与计算差值的特征为正一负；

（b）衍射角 2θ 太小计算的衍射峰形观察与计算差值的特征为负一正

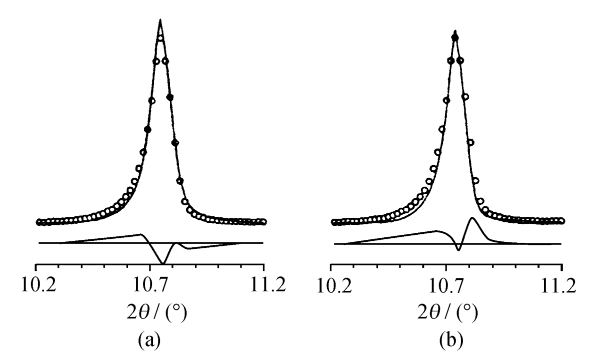


图 9.6　不正确但接近真实位置的一些峰形参数组合的衍射峰形

圆圈为观察值，实线为计算值，底部为观察与计算的差值

（a）峰形半高宽太小和不对称性不够组合的衍射峰形；

（b）峰形半高宽太小和计算衍射强度太低组合的衍射峰形

在完整的结构模型,以及背底贡献,点阵常数和图形参数较好的初始值确定之后,可开始里特沃尔德全谱拟合法修正结构参数. 由于粉末衍射数据经最小二乘方法修正后的剩余方差因子 R 的最小值,远没有单晶结构数据那样稳定和可靠地判断结构的正确性,因为虚假最小的出现是很普遍的,在修正过程需要经常监控. 对于一个中等复杂程度的晶体结构,可能需要上百轮的修正. 对于较复杂的晶体,则可能需要几百轮的修正. 修正经常是每次做 2 ~ 5 轮,判断其进一步修正的途径. 修正过程的监控有两个很有用的信息:参数漂移的性质(即漂移量/标准偏差比值是振荡漂移,发散漂移还是收敛)和图形拟合情况. 图形拟合可用图视或剩余方差因子 R 值来判断其拟合程度,图视比较直观(见图 9.1 ~ 图 9.6)判断计算值与观察值不一致的原因,是由于图形参数问题(即衍射积分强度基本正确,但观察与计算峰形有差别)或是结构模型错误(即衍射积分强度不符合).

晶体结构参数的修正,结构中原子位置的变化将引起结构因数的变化,从而衍射图谱的相对强度发生变化. 原子热振动参数对衍射强度的影响随衍射角的增加而加剧,较小的热振动参数将增加高衍射角区域数据的作用. 通常情况下,先修正重原子结构参数,而后修正轻原子的位置,假如轻原子修正能够收敛,则可同时修正该结构模型的全部原子位置,此时对一些不可靠的参数也可进行修正.

比例常数、占有率和热振动参数之间存在很大的相关性,同时它们对背底的校正比原子位置参数更敏感. 首先可以尝试修正重原子的热振动参数,但这对 X 射线粉末衍射数据可能比较困难,特别是 2θ 范围很小的情况. 然而由于中子散射截面与 $\sin\theta/\lambda$ 无关,用中子衍射数据修正热振动参数是比较可靠的,甚至于有时有可能修正热振动参数的各向异性. 利用 X 射线衍射数据修正晶体结构,可谨慎地限制相似原子的热振动参数相等(至少在修正结构的早期阶段),以减少所需要修正的热振动参数的数目. 占有率参数相对比较困难修正,如果晶体的化学成分准确已知的话,可作为限制条件加以利用. 假如这些参数对于正确解释结构和理解物理性能是重要的话,可在同一条件下收集数列实验数据,例如一列 X 射线衍射数据和另一列中子衍射数据,或不同波长的两列 X 射线衍射数据,其波长改变一个或多个原子的反常散射性质,使参数的相关性得以减小.

结构应该修正到收敛,即修正的最后一轮,其最大偏差(标准偏差)不超过 0.10,全部参数,包括图形参数和结构参数同时修正,并获得正确的标准偏差.

在修正结构参数的过程中,有时由于粉末衍射是三维数据的一维投影,衍射数据遭到大量损失,给结构参数修正工作带来困难,原子基团的几何限制信息可补偿部分结构数据. 几何信息包括典型的键长和键角,它们可收集自相关的晶体结构. 例如 sp^2 杂化的 BO_3 基团,其键长约为 1.3 ~ 1.4Å,键角约为 120°;sp^3 杂化的 BO_4 基团,平均键长为 1.4 ~ 1.5Å,键角为 110°左右. 几何信息用于里特沃尔德法结构修正有两种路线:减少修正结构参数的数目和把几何信息作为增加“观察”数目.

一般情况下,优先采用第二种路线,因为它容易实现. 利用这种几何限制不仅增加了观察的数目,同时允许修正更多的参数,并保持着结构模型的几何合理性. 几何限制如果应用得当的话,可显著提高晶体结构修正的能力,在其他方面看来办不到,无法可想的复杂结构,有可能成功地修正晶体结构,但是最后的晶体结构修正结果,在几何模型和 X 射线衍射数据两方面满意的拟合是绝对必要的.

在里特沃尔德全谱拟合最小二乘方法程序中,每一步测定的强度都被认为是一个观察值,但在修正结构参数时,单个衍射峰的积分强度才能算是一个观察值,它的准确度取决于每一步的计数时间,通过一个衍射峰的步数和所包含重叠峰的数目. 观察到衍射峰的数目与待修正结构参数数目之比至少为 3,最好能在 5 以上[28].

§9.5　晶体结构修正结果正确性的数值判据

里特沃尔德法晶体结构修正结果的正确性虽然用拟合图示法(包括全谱的观察值和计算值,以及它们之间的差值)可能是最好的一种表示法,但剩余方差 R 因子也是一种常用的作为里特沃尔德法修正结果的数值判据.

表 9.5 是几种常用的拟合结果正确性的数值判据[23],表 9.5 中的衍射强度观察值是经过归一化处理的. 在里特沃尔德法修正结构的数值判据中,常用有图形剩余方差因子 R_P 和加权图形剩余方差因子 R_{WP}. 从纯数学的观点,R_{WP}是最有意义的. 假如背底被减去,Y_i(obs)是减去背底后的净衍射强度;但假如背底被修正,Y_i(obs)和Y_i(calc)则包括背底的贡献. 一般情况下,R_{WP}达到 10% 左右,其修正结果被认为是可靠的. 另一个有用的数值判据是拟合优值 s,当 s 为 1.0 ~ 1.3 时,可认为修正结果是满意的. 如果 $s>1.7$,则应引起注意,必须检查其可能的原因,例如衍射数据过分收集,计数统计不再是主要误差,可期望的剩余方差因子 R_E 将很小,s 增大;或检查结构模型是否正确. 另一方面,如果 s 值太小,它可能意味着计数统计误差远大于模型误差,其原因可能是计数统计很差或背底太高,或其他某些错误[29]. Durbin-Watsm 统计“d”也是拟合正确性的一种有益的判据[30],它揭示逐次 Y_i 值之间的相关性,其理想值为 2.00. 当布拉格积分强度或衍射峰形的计算值与实验值不一致时,统计“d”值将或大,或小地偏离 2.00 值. 结构振幅剩余方差因子 R_F 相似于单晶结构分析的 R_F 值,它表示布拉格衍射的结构振幅的观察值和计算值的一致性,而积分强度剩余方差因子 R_B 则表示布拉格衍射积分强度的观察值与计算结果的一致性. 它们在里特沃尔德法修正结构过程中没被应用,但当结构模型改善后 R_B 和 R_F 值将下降.

上述的数值判据是重要的,但有时只靠数值判据是不易识别可能存在的错误. 拟合图示(包括全谱的观察值和计算值,以及它们之间的差值)可发现比例常数,

点阵常数,零点位置等系统误差,以及背底是否过高,结构模型是否正确和是否存在其他相的沾污等.

表 9.5　几种常用的拟合结果数值判据

$R_F = \dfrac{\sum \| [I_H(obs)]^{1/2} - [I_H(calc)]^{1/2} \|}{\sum (I_H(obs))^{1/2}}$	R-structure factor
$R_B = \dfrac{\sum \| I_H(obs) - I_H(calc) \|}{\sum I_H(obs)}$	R-Bragg factor
$R_P = \dfrac{\sum \| Y_i(obs) - Y_i(calc) \|}{\sum Y_i(obs)}$	R-pattern
$R_{WP} = \left\{ \dfrac{\sum w_i [Y_i(obs) - Y_i(calc)]^2}{\sum w_i [Y_i(obs)]^2} \right\}^{1/2}$	R-weighted pattern
$S = R_{WP}/R_E$	
$S^2 = \sum w_i [Y_i(obs) - Y_i(calc)]^2/(N-P)$	Goodness-of-fit
$R_E = \left[(N-P) \Big/ \sum_i^N w_i (Y_i(obs))^2 \right]^{1/2}$ N 为实验观察的数目,P 为修正参数的数目	R-expected
$\text{“}d\text{”} = \sum_{i=2}^N (\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1})^2 \Big/ \Delta \left(\prod_{i=2}^N Y_i \right)^2$ $\Delta Y_i = Y_{oi} - Y_{ci}$	Durbin-Watson statistic

里特沃尔德法修正晶体结构正确性判据最重要的标准如下:

(1) 计算图形与实验数据相符合,剩余方差因子 R 值小;

(2) 结构模型的化学合理性,合理的原子间距离(包括成键和非成键)和键角等;

(3) 占有率与晶体材料的化学成分相一致;

(4) 晶体结构与其他物理性能,例如红外、拉曼和紫外光谱,核磁共振,电子顺磁共振,质谱,热重,电镜,光和磁测量,以及倍频,压电等性能相一致.

§9.6　里特沃尔德全谱拟合法修正结构常用的计算程序

里特沃尔德全谱拟合法修正晶体结构的程序发展很快,版本很多. 它们都是里特沃尔德原程序[2]的衍生. 国际晶体联合会粉末衍射委员会公布了大量现行的粉末衍射分析程序[31],其中包含有 10 多个里特沃尔德全谱拟合法修正结构程序. 以下是一些可从作者免费获得,目前广泛应用的里特沃尔德法计算程序.

(1) GSAS 程序:多应用目的的结构分析程序包. 适用于单晶或多晶的 X 射线

或中子衍射的角分散或能量分散的实验数据,但必须在大型电子计算机上使用.

作者:Larson A C 等(Los Alamos National Laboratory, Los Alamos, NM 87545, USA)

(2) DBWS-9006 和 9411 程序:这一程序适用于固定波长的多探测器中子衍射仪,同步辐射,X 射线衍射仪收集的衍射数据,广泛应用于里特沃尔德法修正结构. 有在大型计算机和 PC 机上使用的两种版本.

作者:Wiles D B, Young R A 等(School of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, GA 30332, USA)

(3) RIETAN 程序:除适用于能量分散中子衍射数据外,也适用于固定波长的中子,同步辐射和 X 射线衍射数据. 在工作站上使用. 它除了进行晶体结构的全谱拟合修正外,也可用于无公度相和调制相的结构分析和修正.

作者:Izumi F (National Institute for Research in Inorganic Materials, 1-1 Namiki, Tsukula-Shi, Ibariki 305, Japan)

(4) XRS-82 程序:这一程序是在"X-RAY. 72"程序的基础上完善的,它适用于里特沃尔德法修正结构和相关的计算,深受从事沸石研究的工作者的喜爱.

作者: Baerlocher Ch (Institute fuer Kristallographie and Petregraphie, ETH, Zurich, Switzerland)

§9.7　晶体结构修正过程常出现的问题和对策[22]

每一结构修正都具有自己的特性和存在需要解决的问题,但是在许多情况下,一些问题具有共同的性质,在里特沃尔德法修正晶体结构过程中最经常出现困难的原因是输入修正程序的偶然错误,假如输入文件是正确的,同时对数据本身可能的错误已经过认真的检查,以下则是可能出现的一些问题和对策.

1. 背底与实验结果拟合不好　尝试不同的背底函数和背底扣除法,或两种方法的结合.

2. 计算衍射峰形与实验结果不完全一致

(1) 检查计算与观察峰形的差值图,对照图 9.2 ~ 图 9.6,确定需要重新调整的峰形参数,并进一步修正.

(2) 尝试不同的峰形函数.

(3) 检查是否需要峰形函数的不对称修正.

(4) 假如峰宽与晶面指数(hkl)有关,则需要比较复杂的函数去描述衍射峰宽与衍射角 2θ 的关系. 从不重叠的可分辨衍射线的半高宽值对 2θ 的关系图,一般情况下可以指明,是否由于各向异性衍射线宽化(例如晶体粒度的各向异性、应变、堆垛层错等)所产生的结构不完整性,以及什么函数是最佳的用于描述线宽的

角关系.

3. 计算与观察图谱峰值位置的不一致性

(1) 用内标独立测量晶体的点阵常数.

(2) 检查衍射仪几何所用的2θ校正函数(包括零点位置和样品偏差)是否合适.

4. 在计算的图谱上,衍射峰的尾部过早地切除 尝试增加用于计算的衍射峰范围.

5. 少量衍射峰相对强度太高,但没有太低的 检查用于收集数据的样品. 这可能表示质点的统计性较差的问题(即小颗粒中含有大颗粒),唯一的解决办法是将样品重新研磨过筛后,再重新收集数据,并在收集数据时转动样品.

6. 在衍射图中有少量未被指标化的衍射峰

(1) 用相同的原材料,不同的合成方法制备试样,如果也有这些具有相似相对强度的未指标化的衍射峰,则这些未被指标化的衍射峰可能不是由于含有杂质所致. 如果证实了这些衍射线也不是由于样品架被辐照所产生的,则可尝试晶胞的1个轴(或多个轴)加倍或三倍,检查空间群:尝试是否能用该空间群的亚群指标化?是否还有与该系统消光规律相一致的其他空间群可以指标化? 是否已经正确地确定了晶系? 还有其他晶系可能的空间群否?

(2) 如果用相同的原材料其他合成方法制备的试样,没有这些未被指标化的衍射峰或它们的相对强度不同,则这些衍射峰可能属于第二相的衍射,可尝试指标化这些未被指标化的衍射线,并对该物相进行鉴定,如果该物相的结构已知,则可用两相共存进行修正.

7. 里特沃尔德法修正结构无法收敛

(1) 仔细观察和检查计算衍射峰形与实验衍射峰形的差异,实验观察的衍射峰形是否能够被峰形参数很好地描述? 计算与观察的衍射峰位置是否符合? 背底修正是否合理? 标度因子是否正确?

(2) 结构模型是否完整? 如果结构模型不完整,在开始修正结构参数之前,尝试根据差值傅里叶图放入丢失原子.

(3) 如果结构参数振荡变化,建议应用减幅因子.

(4) 检查参数间相关性的协方差距阵,如果在两个变量间存在很高的相关性,则对这两个变量的修正可能不合理;原子坐标间的很高的相关性还可能表明,所用的空间群是不正确的.

(5) 尝试初期只修正少量参数.

(6) 尝试加进几何限制(在修正的初始几轮,加大几何限制权因子).

(7) 假如已经用了几何限制,需要检查一下它们是否正确.

(8) 交替应用几何限制增加观察数目和刚体模型减少修正参数.

（9）设置原子热振动参数在合理的数值,并固定它们,或限制相似原子具有相同的热振动参数.

（10）尝试不同的空间群.

（11）检查结构模型是否有原则的错误?

（12）衍射数据是否足够支持参数修正的数目?

8. 结构化学不合理性(不合理的原子间距离或热振动因子)

（1）尝试应用合理的原子间距的限制,假如需要的话,加大限制的权重.

（2）删除有错误的原子,尝试产生差值傅里叶图(或最大熵重构),重新安排原子.

（3）尝试从合理的几何构图开始,更小心仔细地修正结构.

（4）重新考虑结构模型、约束条件和空间群是否合理.

（5）尝试固定热振动参数在合理的数值或限制相似的原子以相同的热振动参数,进行结构修正.

9. 晶体结构参数修正收敛,但衍射强度角关系有误差和/或热振动参数不合理

（1）检查洛伦兹偏振因子校正是否正确.

（2）是否进行了吸收校正.

（3）表面粗糙度是否修正.

（4）原子识别是否正确.

（5）检查所用的散射因数是否正确(特别是在人工输入的情况).

（6）是否存在样品的择优取向.

§9.8　里特沃尔德法的应用

9.8.1　修正晶体结构

全谱拟合修正结构的里特沃尔德方法在用粉末衍射数据修正晶体结构方面已得到广泛应用,特别是在中子衍射方面获得十分满意的结果. 在X射线衍射方面,当找到满意的峰形函数以及半高宽随衍射角变化函数的情况下,即使用一般X射线源,也有可能在很短时间内修正一个晶体结构.

粉末试样比单晶容易制备,特别是中子衍射的样品,要生长成足够大的晶体,有时是不可能的. 在单晶结构分析中,晶体对中、定向和检查是否孪生是很花时间的. 由于消光所产生的系统误差,单晶衍射也比多晶严重. 因此,在有效消除粉末法由于峰的重叠而产生的信息损失后,在修正晶体结构方面,在许多例子中可以与单晶法相媲美. 应用X射线衍射不同的实验方法,都可以获得满意的结果.

1. 固定波长的 X 射线衍射

(1) 单色 X 射线衍射

(i) Malmros 等[6]用 Guinier-Hägg Cu$K\alpha_1$ 单色辐射照相机修正了 α-Bi_2O_3 的晶体结构参数. Guinier-Hägg 照相机的衍射几何如图 9.7 所示.

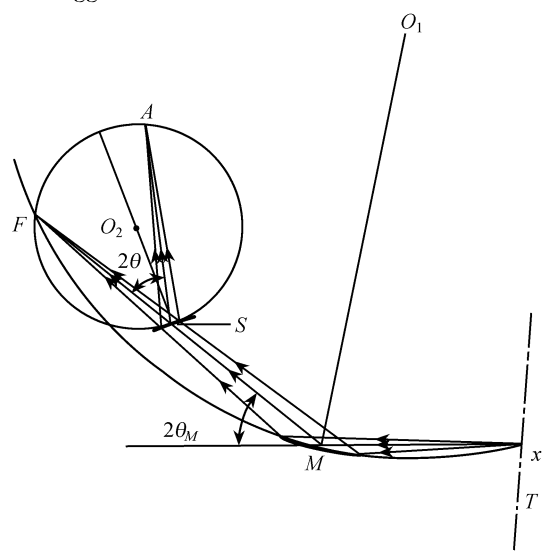


图 9.7　Guinier-Hägg 照相机的衍射几何

T. X 射线管轴;x. X 射线管线焦点;M. 单色器;

O_1. 单色聚焦圆中心;O_2. 样品聚焦圆中心;S. 试样;

F. 入射线聚焦点;A. 衍射线聚焦点

Guinier-Hägg 照相法的优点在于:具有很好的分辨率;采用单色器能把 Cu$K\alpha_2$ 辐射完全除去;透射式几何设置和薄的转动试样相结合,可以减少一系列误差,特别是试样的择优取向;所用样品少,测试时间短,衍射强度用与 IBM-1800 计算机相接的自动显微光度计测量,并用计算机处理衍射强度数据. 除了内标 KC1 衍射线的近邻,以及 α-Bi_2O_3 最强线的近邻外,共测量了 237 条衍射线,共计 1588 个衍射强度点. 尝试了不同的峰形函数:高斯函数,洛伦兹函数,改进的洛伦兹函数. 用里特沃尔德方法修正了 α-Bi_2O_3 试样的 25 个参数,其中包括半高宽参数 3 个,不对称参数 1 个,比例因子 1 个,5 个独立原子的坐标(x_i,y_i,z_i)和各向同性温度因子 B_i,结果表明,与实验值拟合最好的是加不对称参数修正的改进的洛伦兹函数. 表示可信度的 R_P,R_{WP},R_B,R_F 因子分别为 0.195,0.237,0.108 和 0.068. 所得的全部原子参数与α-Bi_2O_3单晶衍射方法所得的结果十分一致.

(ii) Khattak 等[8]为了避免使用 $K\alpha$ 双线带来的复杂性,用细聚焦 Cu 靶,$K\beta$ 辐射,石墨单色器,XRD-5 衍射仪,收集标准 Si 试样和 $La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$ 试样的 X 射线

粉末衍射数据,所收集的 2θ 范围为 17° ~100°. 对于 Si,2θ 每步为 0.01°,20s. 对于$La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$,每步为 0.02°,60s. 参考文献[8]比较了峰形为高斯,洛伦兹,改进洛伦兹和居间洛伦兹等四种拟合函数. 图 9.8(a)和(b)分别是 Si(220)和(531)两个晶面三种函数拟合情况与实验结果的比较,居间洛伦兹函数的拟合曲线位于洛伦兹函数和改进洛伦兹函数之间. 为保持图的清晰,在图上没有标出. 从图 9.8 可见,对于标准 Si 试样,与实验结果符合得比较好的是改进洛伦兹函数和居间洛伦兹函数. 而对于空间群为 $R\bar{3}c$ 的$La_{0.75}Sr_{0.25}CrO_3$试样,则是洛伦兹函数和居间洛伦兹函数拟合得较好. 拟合结果虽然不如中子衍射的高斯函数,但所得的原子参数十分相近. 因此,在上述用 $K\beta$ 辐射源实验条件下,作者[8]认为,可用居

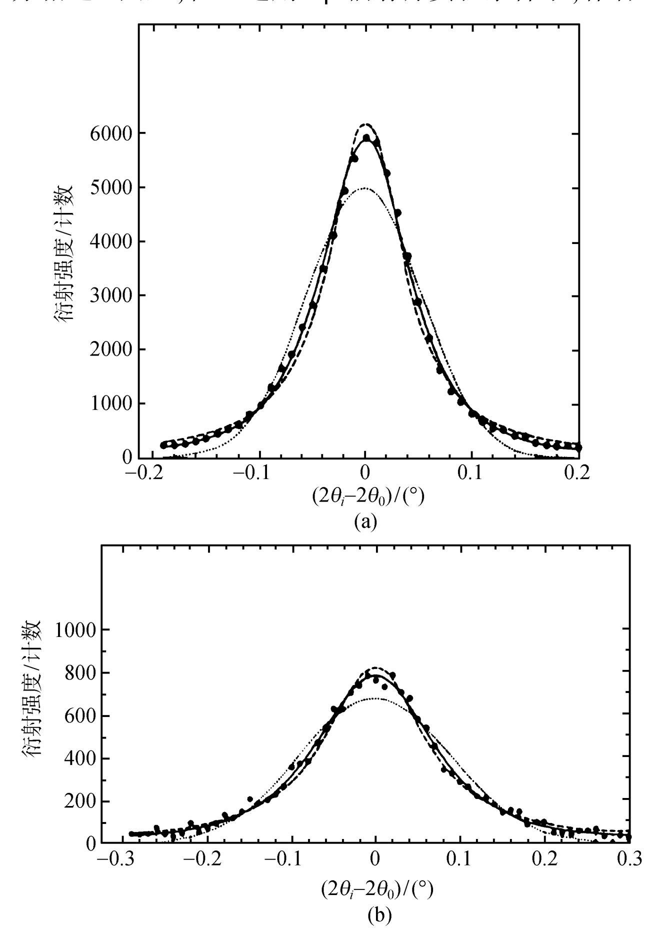


图 9.8　Si 在 25℃两种晶面 $CuK\beta$ 辐射($\lambda=1.3922Å$)
三种不同峰形函数与实验结果的比较

· 黑点为实验值;……高斯函数;-----洛伦兹函数;——改进洛伦兹函数

(a) Si(220)晶面,$2\theta_0=42.52°$;(b) Si(531)晶面,$2\theta_0=98.64°$

间洛伦兹函数来描述峰形.

（2）$K\alpha$ 双线 X 射线衍射. Young 等[7]利用 X 射线粉末衍射仪，Cu$K\alpha$ 双线辐射，石墨单色器收集衍射数据. 将 $K\alpha$ 双线用两个波长来处理，每个峰产生两个峰形，其强度比可以看成是固定的（如 $K\alpha_1$ 与 $K\alpha_2$ 强度之比为 2∶1），或是保留为变量. Young 等将里特沃尔德法处理中子衍射的程序加以修改以适用于 X 射线粉末衍射. 修正了五种具有不同空间群的晶体：$Ca_5(PO_4)_3F$ 的空间群为$P6_3/m$，石英晶体的空间群为 $P3_121$，$Ca_5(PO_4)_3Cl$ 的空间群为 $P112_1/b$，$LaPO_4$ 的空间群为 $P2_1/a$，$Ca_{10}(PO_4)_6(CO_3)_{1-x}O_x$的空间群为 $P3$. 峰形选用高斯函数和洛伦兹函数表达，以$Ca_5(PO_4)_3F$为例，修正 28 个变量. 对于高斯函数，R_P 和 R_B 分别为 12.1% 和 9.4%；对于洛伦兹函数，则分别为 21.4% 和 8.2%.

2. 固定衍射角连续 X 射线的衍射　这一测试技术是在固定的衍射角位置，用固体探测器（通常用 Li 漂移 Si 探测器）能量色散的方法记录衍射强度与能量的关系（其示意图如图 9.9 所示）

$$\sin\theta = \frac{n\lambda_i}{2d_i},\quad E_i = hc/\lambda_i,\quad \frac{n}{d_i} = \frac{2\sin\theta}{hc}E_i = \frac{\sin\theta}{6.199(\text{keV})}E_i \tag{9.3}$$

式中 E_i 是相当于面间距 d_i 的 i 道能量，描述衍射线峰形的各种函数公式中的 $(2\theta_i - 2\theta_0)$ 应相应地改为 $(E_i - E_0)$，E_0 是相应于布喇格衍射峰的能量.

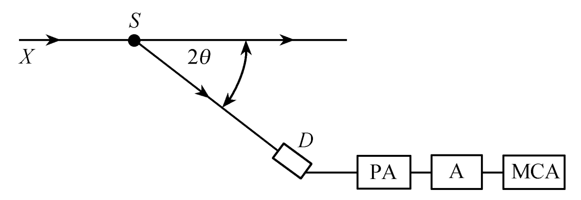


图 9.9　固定衍射角 2θ 连续 X 射线衍射装置示意图

X. 连续 X 射线源；*S*. 试样；*D*. 固体探测器；

PA. 前置放大器；A. 放大器；MCA. 多道分析器

这一方法入射的连续 X 射线原则上是可以从 X 射线管出来的连续辐射，也可以是从电子同步辐射加速器出来的连续辐射. 但实际上用普通 X 射线管的连续辐射从事这方面的工作是很困难的. 因为一是普通 X 射线管的辐射仅具有有限的光谱分布，并伴随有比连续辐射强度大得多的特征谱线. 二是表达 X 射线管连续辐射强度时，偏振计算这一项不准确，因为这种连续辐射既不是完全偏振，也不是完全非偏振的，其偏振程度随光子能量而变化. 三是试样对 X 射线的吸收和消光的校正与波长有关.

如果利用同步辐射的连续谱作为入射线，则上述的前两项的困难将被克服. 同步辐射的连续谱是平滑的，不伴随有特征谱线，对于所有能量的辐射几乎是完全

偏振的. 同时,同步辐射源的 $\sin\theta/\lambda$ 值大,可收集尽可能多的衍射线,如在 70keV 可收集到 Si 的面指数为(16,16,16)的衍射线,所相应的 d 值为 0.196Å. 同步辐射强度大,在相同分辨率的情况下,计数率比普通 X 射线管(50kV × 20mA)约大 10^3 倍. 由于同步辐射具有较高的本征准直,几何准直系统可以选择得足够细,分辨率取决于固体探测器 Si(Li)的本征能量分辨. 在高能部分,应用 Ge(Li)固体探测器比 Si(Li)具有较好的光谱响应.

入射线的光谱分布和固体探测器的计数效率随能量的关系可用标准样品(如 Si)来标定. 同时用贮存环作为同步辐射源时,还可以从机械参数来计算入射谱线的分布.

Glazer 等人[9]利用英国 NINA Daresburg 同步辐射加速器的连续辐射,用里特沃尔德法修正了 $BaTiO_3$ 的晶体结构. 粉末试样的颗粒度为 1μm. 为消除择优取向的影响,试样绕垂直于衍射面的轴转动,用固体探测器 Si(Li)测量衍射强度. 探测器的本征能量分辨本领在 10keV 时,约为 200eV,时间常数为 10μs. 仪器几何系统的分辨能力在 10keV 时,约为 50eV. 因此,整个测试系统的分辨率由探测器本征能量分辨决定. 探测器固定在 $2\theta = 24.751°$,实验在 5GeV 和 10 ~ 20mA 条件下进行. 为减小统计误差,每次实验进行 15min(实际收集数据的时间约只有 1/9,因为同步辐射为脉冲式,每 18.85ms 只辐射 X 射线 2ms). 在相同的条件下用 Si 标定设备参数. 衍射线符合高斯函数分布及对称峰形. $BaTiO_3$ 的实验结果与高斯函数计算的曲线相当符合,见图 9.10. 图中(110)与(011)衍射线由于它们的衍射位置在仪器函数之外,(311)和(113)由于与 In$K\alpha$ 荧光重叠以及若干能量高于 Ba$K\alpha$ 荧光的衍射线未进行拟合修正. 拟合结果 R_P, R_B 和 R_F 分别为 8.1%, 4.8% 和 2.4%. Ti^{+4} 和 O^{-2} 离子沿四次轴移动,偏离立方晶系的程度与 Harada 等人[32]的结果一致.

同步辐射源用于收集多晶试样的衍射数据时,衍射峰形比较简单,符合对称型高斯函数分布,收集的数据多,所需要的时间短,因此这一方法可能在修正晶体结构方面将获得广泛的应用.

9.8.2　相变研究和点阵常数的精确测量

很多固体材料当发生相变时,伴随着单晶体的破裂,粉末衍射则可以在很宽的温度范围内研究物质的相变. 从晶体结构的观点来看,相变有重建型和位移型两类. 里特沃尔德全谱拟合修正结构法特别适合于研究位移型相变,因为这类相变通常只有原子位置的微小变化,引起晶体结构的变化,反映在粉末衍射线上只有宽化和峰形的变化. 位移性相变热效应很小,很难用其他方法测定. 图 9.11 是钙钛矿型结构的 $BaTiO_3$,空间群为 $P4mm$(由于 Ti^{+4} 和 O^{-2} 离子偏离中心位置)的(220)和(022)衍射线. 图中黑点是实验结果,虚线分别是(220)和(022)衍射线的贡献,

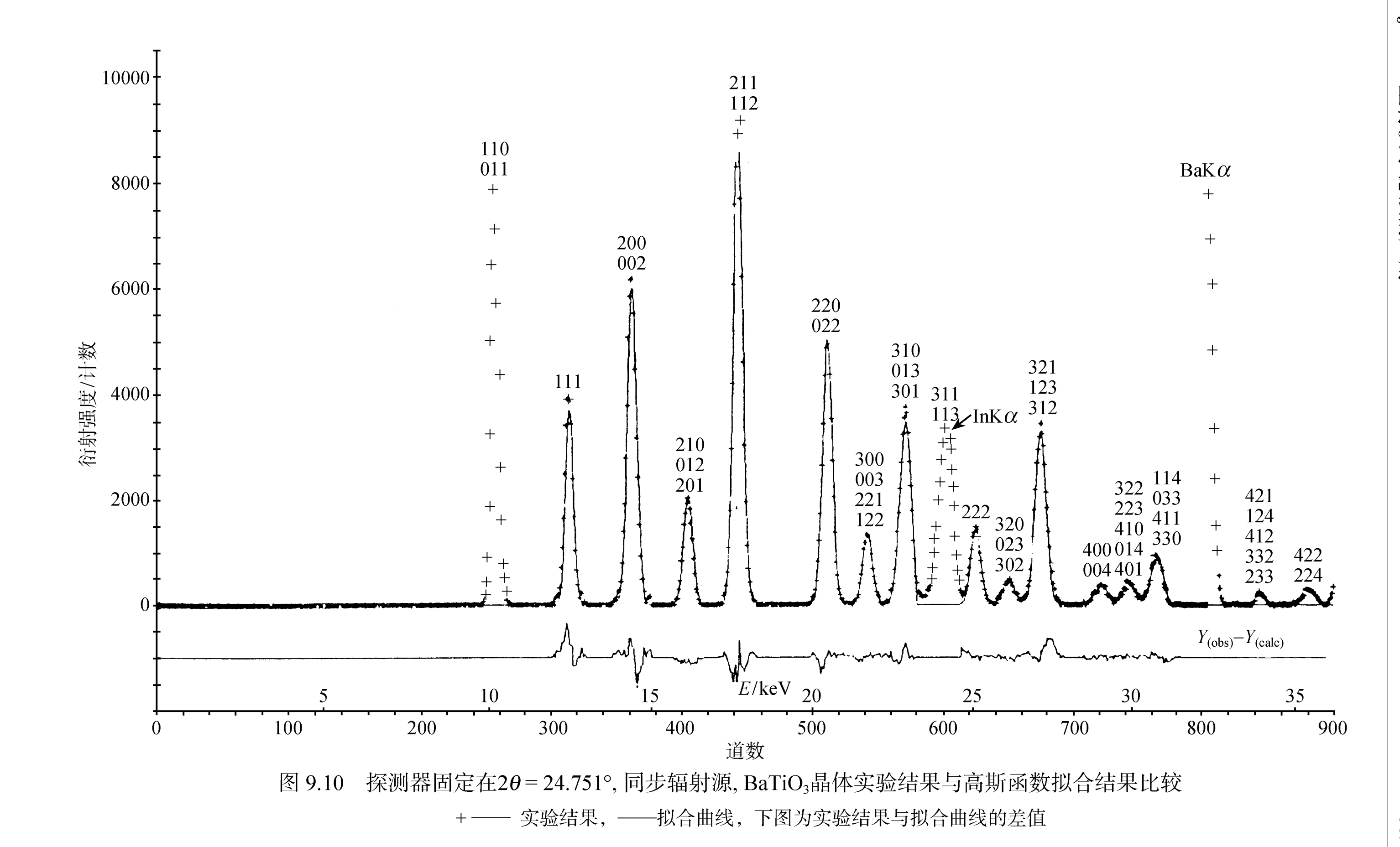


图 9.10　探测器固定在$2\theta=24.751°$，同步辐射源，$BaTiO_3$晶体实验结果与高斯函数拟合结果比较

+—— 实验结果，——拟合曲线，下图为实验结果与拟合曲线的差值

实线是它们两者的叠加. 因此,可以从峰形判断结构的变化. 由此可见,全谱拟合法是研究位移相变十分有力的手段. 例如钙钛矿型、钨青铜型、α-$LiIO_3$ 型等结构的原子位置随温度和成分的变化,都可以用峰形分析法进行研究.

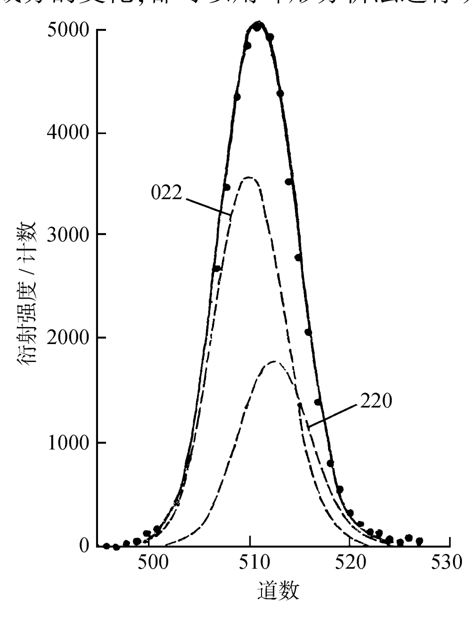


图 9.11　$BaTiO_3$ 的(220)和(022)衍射线峰形分析(黑点是实验结果)

对于晶体结构复杂的低级晶系,由于粉末衍射线的重叠(特别是对点阵常数测量具有重要意义的高角度衍射线),影响了点阵常数的精确测量,里特沃尔德法全谱拟合分离重叠峰,衍射线的面指数可正确标定,同时衍射线位置也经衍射仪的零点校正,因而有可能精确测定低对称性,结构复杂的晶体的点阵常数.

9.8.3　物相的定量分析

化学分析只能测定试样的化学组成(各种元素的含量). 而 X 射线粉末衍射则是测定各物相在多物相混合试样中含量的最有效的方法. 它基于每一种结晶物相都具有唯一的一列衍射峰和衍射强度. 不同物相的衍射峰可能重叠,但不互相干涉,同时每一物相的衍射峰的强度是其含量的函数. 早期的 X 射线粉末衍射物相定量分析工作见有关综述[33]. 然而,传统的 X 射线定量相分析的准确度除了与试样的特性,标样的纯度和可用性以及衍射图谱的质量有关外,各物相衍射线的重叠减少了可用于定量相分析的衍射线数目(特别是复杂的衍射图谱),测定各物相含量只有少量的衍射线,从而限制测量结果的准确度. 此外,初级消光和择优取向对结果的影响也比较显著.

混合物的粉末衍射图谱是各组成物相的粉末衍射图谱的权重叠加,从式

(9.1)可见,各物相在混合物中的体积分数或重量分数与标度因子 S 有关,因而可以从里特沃尔德全谱拟合法求出的标度因子 S,通过标度因子 S 与重量分数的关系,求得该物相在混合物中的含量.

里特沃尔德法物相定量分析对于晶态物质无须应用内标,或标定工作曲线.它应用包括重叠的衍射线全部衍射数据,全部衍射线的应用减少了分析结果的不可靠性. 由于应用的是全部衍射线,不仅仅是最强的衍射线,因而降低了初级消光效应. 择优取向在全谱里特沃尔德法拟合中有可能修正,同时全谱拟合有平均作用可在很大程度上减少择优取向,初级消光以及其他系统误差的影响,因而里特沃尔德全谱拟合法可提高定量相分析结果的准确度.

里特沃尔德全谱拟合定量相分析法的理论基础,一些参考文献[34 ~38 及其引文]曾作过推导和阐述. 里特沃尔德法的衍射图谱通常是用等间隔 $\Delta 2\theta$,等时间 t,阶梯扫描记录实验数据,假设试样为无织构的无序粉末,$(PO)=1$,每一步的衍射强度为 Y_i,从式(4.21a)和式(9.1)可得

$$Y_i(\text{calc}) = \frac{N^2 e^4 \lambda^3}{32\pi R m_0^2 c^4} I_0 v \sum_{\mathrm{H}} L_{\mathrm{H}} |F_{\mathrm{H}}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{\mathrm{H}}) A^*(\theta) + Y_{bi} \tag{9.4}$$

式(9.4)中的符号说明见式(4.21a)和式(9.1). 对于中子衍射,或布拉格-布伦塔诺型衍射仪,而且试样实际上为无限厚,则吸收因数为常数,$A^* = \dfrac{1}{2\mu}$,μ 为试样的线吸收系数. 令常数 $K = \dfrac{e^4 \lambda^3 I_0 A^*}{32\pi R m_0^2 c^4}$,比较式(9.4)和式(9.1)得标度因子 S

$$S = KN^2 v \tag{9.5}$$

如果试样含有 n 个相,则 $Y_i(\text{calc})$ 为

$$Y_i(\text{calc}) = \sum_n S_n \sum_{\mathrm{H}} L_{\mathrm{H},n} |F_{\mathrm{H},n}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{\mathrm{H},n}) + Y_{bi} \tag{9.6}$$

单位体积的晶胞数 $N=1/V$(V 为该物相的晶胞体积). 如 α 相在混合试样中所占的体积为 v_α,α 相的晶胞体积为 V_α,则根据式(9.5),α 相的标度因子 S_α 为

$$S_\alpha = K \frac{v_\alpha}{V_\alpha^2} \tag{9.7}$$

由于

$$v_\alpha = \frac{m_\alpha}{\rho_\alpha}, \quad V_\alpha = \frac{Z_\alpha M_\alpha}{\rho_\alpha} \tag{9.8}$$

式(9.8)中的 $m_\alpha, Z_\alpha, M_\alpha, \rho_\alpha$ 分别为 α 相的质量,化合式分子单位数,化合式分子质量和密度. 则

$$S_\alpha = \frac{K m_\alpha}{Z_\alpha M_\alpha V_\alpha}, \quad m_\alpha = \frac{S_\alpha Z_\alpha M_\alpha V_\alpha}{K} \tag{9.9}$$

α 相的重量分数 W_α 为

$$W_{\alpha} = \frac{m_{\alpha}}{\sum_{n} m_{n}} = \frac{S_{\alpha} Z_{\alpha} M_{\alpha} V_{\alpha}}{\sum_{n} S_{n} Z_{n} M_{n} V_{n}} \tag{9.10}$$

在混合试样中各个相的晶体结构已知的情况下,通过里特沃尔德法,求得 Y_i(calc)和Y_i(obs)最佳拟合时的各个相的标度因子 S_n,根据式(9.10)可求得各个相在混合试样中的含量. 经 ZnO,Cr_2O_3,Al_2O_3,Si 等混合试样的测试结果,其误差小于1%[36].

如果试样中含有非晶相或未知物相,则无法应用式(9.10)进行定量相分析. 必须在混合试样中加入一已知量的标样,例如 Si 或 Al_2O_3 等作为内标,从标样的标度因子 S,根据式(9.9),求解常数 K,从而可以求得试样中其他已知结构的结晶相的含量. 非晶相或未知物相的含量可从晶态物质的总含量与 1 的差值求得.

对于德拜-谢乐衍射几何,如果 $\mu r < 1$(r 为圆柱状试样半径),式(9.9)和式(9.10)仍可应用[39,40]. 式(9.6)对试样中各物相求和时,每一相标度因子 S_n 的吸收校正系数相同,对式(9.9)和式(9.10)没有影响. 对其他的衍射几何试样吸收的校正必须考虑,但当 μr 很小,和/或所有相的衍射线在整个图谱中比较均匀地分布,在一般情况下,试样吸收也不太影响里特沃尔德法定量相分析结果.

9.8.4　晶粒尺寸和微应变的测定

里特沃尔德全谱拟合修正结构所修正的是两类参数:一类是结构参数,另一类是图形参数. 衍射线的峰形取决所用的设备和实验条件,以及与试样的微结构和其他性质有关. 这些结构的不完整性包括相干衍射畴的尺寸和形貌(晶粒尺寸效应)、由于内应变或组分的非化学配比产生的原子间距的变化、微孪生、堆积层错、位错以及原子无序等其他不完整性形式. 晶体不完整性对衍射峰形与峰宽的影响与衍射矢量的方向和大小有关,衍射线峰形参数与衍射角 2θ 和面间距 d 值的关系是不规则的.

试样的平均晶粒尺寸 D 和微应变参数 ε 与衍射线宽的关系并不复杂,然而测定过程却是一个复杂的数据处理过程. 实测衍射线峰形是众多因素卷积的结果. 必须通过图解法、傅里叶分析法、方差法等反卷积的方法,从中分离出与晶粒尺寸和微应变有关部分. 里特沃尔德全谱拟合法是设定各种参数使算出的衍射谱与实验测得衍射图谱符合的过程,是一个各种因素的合成过程[41,42]. X 射线衍射线峰形可用赝-沃伊格特(pV)函数和皮尔森 Ⅶ函数(PⅦ)满意地拟合. pV 函数和 PⅦ函数都是由高斯函数和洛伦兹函数按一定方式组合出来的(见表 9.2). 高斯函数部分的线宽用式(4.16):$H_G = (U \tan^2\theta + V \tan\theta + W)^{\frac{1}{2}}$的 Caglioti 函数模拟,参数 U 与微应变和晶粒细化有关,V 和 W 只与仪器实验条件有关. 如果用无微应变和无晶粒细化加宽的试样作为标样,拟合线宽参数 U、V 和 W,在相同的实验条件下,拟

合无晶粒宽化，只有微应变试样的衍射峰形，拟合时设定仪器引起的线宽参数 V、W 不变，仅改变试样线宽参数的 U_S 值，则可按下式求出微应变参数 ε

$$\varepsilon = \pi \sqrt{\frac{U_S - U}{1440\ln 2}} \tag{9.11}$$

从式(9.11)计算的微应变参数 ε 是很粗略的. 因为 ε 值不但与峰形的高斯函数部分有关，它还与洛伦兹函数部分有关；同时应用 Caglioti 函数拟合过程中，峰宽参数 U、V、W 之间存在很高的相关性，不同的 U、V、W 的组合，可得出相同的结果.

衍射线宽的洛伦兹函数部分，可用 $H_L = \beta\sec\theta$ 来模拟. 由于晶粒细化衍射线宽化只与洛伦兹函数部分有关. 在相同的实验条件下，分别测定无晶粒细化标样和待测试样的衍射线宽参数 β_s 和 β(角度表示)，用式(9.12)求晶粒平均尺寸 D，式中 λ 为波长

$$D = \frac{180}{\pi}\left(\frac{\lambda}{\beta - \beta_s}\right) \tag{9.12}$$

不同作者在不同情况下，对高斯函数峰形和洛伦兹函数峰形的线宽，使用不同的函数形式，其中常用的见表 9.2. Thompson 等人[43]对各项有关因素做了较全面的分析，给出衍射线半高宽 H_T 与高斯函数和洛伦兹函数线宽部分 H_G 和 H_L 的关系的表达式

$$H_T = (H_G^5 + AH_G^4H_L + BH_G^3H_L^2 + CH_G^2H_L^3 + DH_GH_L^4 + H_L^5)^{0.2} \tag{9.13}$$

常数 A, B, C, D 值见表 9.2，晶粒尺寸宽化只与 H_L 部分有关，而微应变则与 H_G 和 H_L 两部分都有关，H_G、H_L 和 H_T 与衍射角 2θ 的关系见图 9.12.

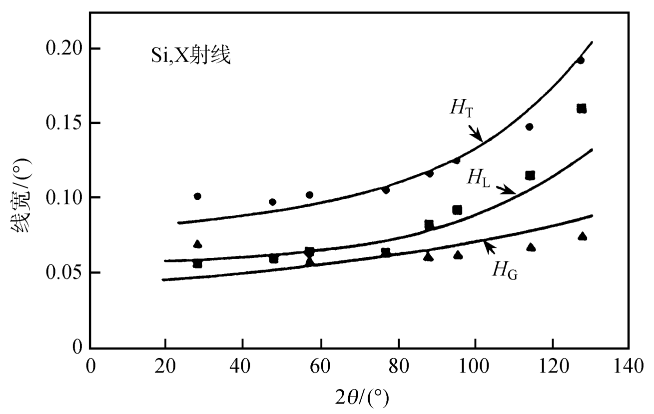


图 9.12　布拉格-布伦塔诺型 X 射线衍射仪收集的 Si 衍射数据，用里特沃尔德法拟合衍射线的半高宽 H_T，洛伦兹部分 H_L 和高斯部分 H_G 随衍射角 2θ 的变化[38]

在 Toraya[42,44]提出的用全谱拟合对重叠峰作反卷积的方法中，峰形参数用的是与实际衍射峰形有同样面积，同样峰高的矩形宽度表示的积分宽度 β. 对于赝-

沃伊格特函数,积分宽度 β 与半高宽 H 有如下关系:

$$H_{pV} = \left[\frac{2}{\pi}\eta + (1-\eta)2\left(\frac{\ln 2}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}}\right]\beta \tag{9.14}$$

式中 η 为赝-沃伊格特函数中的混合参数(见表 9.2).

对于晶粒有两种模型表述,一种是各向同性的球形;另一种是各向异性,如圆柱状或圆片状. 对于球形,设其直径为 D,它引起的积分宽度 β_d 随 secθ 变化;而由微应变引起的积分宽度 β_e,则随 tanθ 变化. 如果它们均为洛伦兹峰形,则总宽度 β 与 β_d 和 β_e 的关系为

$$\beta = \beta_d + \beta_e = \frac{4\lambda}{3D\cos\theta} + 4\varepsilon\tan\theta \tag{9.15}$$

式(9.15)中的晶粒直径 D 和微应变参数 ε 是里特沃尔德法中的拟合参数.

对于直径为 D_C,长度为 h 的圆柱状晶粒,设 φ 为圆柱体轴与散射矢量间的夹角,则

$$\left.\begin{aligned}
&\varphi = 0, && \beta = \lambda/(h\cos\theta)\\
&0 < \varphi \leqslant \alpha, && \beta = \left(\frac{\pi\sin\varphi}{D_C}\right)\left[\frac{8}{3} + 2q\cos^{-1}q - \frac{\sin^{-1}q}{2q}\right.\\
& && \qquad\left. - \frac{5}{2}(1-q^2)^{1/2} + \frac{1}{3}(1-q^2)^{3/2}\right]^{-1}\left(\frac{\lambda}{\cos\theta}\right)\\
&\alpha < \varphi \leqslant \pi/2, && \beta = \frac{\pi\sin\varphi}{D_C}\left[\frac{8}{3} - \frac{\pi D_C\cot\varphi}{4h}\right]^{-1}(\lambda/\cos\theta)
\end{aligned}\right\} \tag{9.16}$$

其中 $\alpha = \tan^{-1}(D_C/h)$, $q = \dfrac{h}{D_C}\tan\varphi$. 在式(9.16)中,圆柱状晶粒的直径 D_C 和长度 h 是拟合参数.

参考文献[42]以 CeO_2(NIST 标准物质 674)作标样,标定仪器宽化函数. 测定了水热法合成的 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 无微应变试样的晶粒度,收集了 2θ = 20° ~ 80°粉末衍射数据. $Ca_5(PO_4)_3OH$属六角晶系,点阵常数 a = 9.424Å, c = 6.881Å. 假设晶粒为球形和圆柱状两种情况,分别用式(9.15)和式(9.16)计算晶粒度. 最小二乘方法拟合结果见表 9.6. 透视电镜观察$Ca_5(PO_4)_3OH$晶粒为圆柱状,与 X 射线衍射结果相一致.

表 9.6　圆柱状与圆球 $Ca_5(PO_4)_3OH$ 修正结果的参数和剩余方差因子的比较

晶粒形状	D_C/Å	h/Å	h/D_C	η	R_P/%	R_{WP}/%
圆柱形	327(2)	943(16)	2.9	0.586(7)	4.2	6.3
球形	461(Å)		1.0	0.68(2)	8.8	12.9

9.8.5　与高分辨电镜结合测定晶体结构

目前高分辨电镜的分辨率可优于 1Å,试样约为 100Å 厚,粉末试样通常可满足

这一目的. 薄片二维点阵像近似表示晶体投影的电荷密度,所以点阵像的反差主要取决于重元素的贡献. 试样中重元素的位置如果知道的话,就有可能作为里特沃尔德法的起始原子参数,结合差值傅里叶合成求解轻原子位置,对晶体结构进行尝试修正. Jacobson 等[45]曾用高分辨电镜与粉末中子衍射峰形拟合法相结合测定了 $BaCoO_{2.6}$的晶体结构. 它是与钙钛矿型相关的 12 层堆积结构.

§9.9　里特沃尔德法的应用极限与仪器分辨率

峰形分析的基础是将重叠的衍射峰分开. 为了能够正确地分开重叠峰,仪器的分辨率起着十分重要的作用. 对于分辨率 2θ 为 $0.1°$的仪器,衍射线仅限于颗粒尺寸效应宽化,对于点阵常数 $a=24Å$ 的简单立方晶体,辐射波长为 1.54Å. 在相邻衍射线可以分开的情况下,可收集 640 条衍射线(在 $0°<2\theta<120°$范围). 衍射线数与变量之比为 3∶1,约可测定 213 个变量. 按同样的计算,如选用分辨率 2θ 为 $0.3°$的仪器,其可测定的极限变量就骤降为 75 个,这个数目只能修正结构不太复杂的晶体.

图形拟合修正结构在用最小二乘方法计算之前,必须扣除背底. 背底通常靠比较明显的部分进行估算,在较高的衍射角,散射密度增加($2\theta=90°$为最大),仪器分辨率变坏,衍射图可能得不到真正的背底,其背底只能靠低角度衍射线背底的明显部分外推,这个问题对于低分辨率的仪器尤为严重. 这可能导致德拜-沃勒因子的系统误差,以致所得温度因数毫无意义. 减小背底的方法可以在探测器前面加一单色器,只收集弹性散射,可将非弹性散射明显地除去,降低背底,提高信号与噪声比. 它的缺点是大大增加实验时间.

§9.10　离子晶体的键价理论与晶体结构

9.10.1　键价理论简介

鲍林(Pauling)在 20 世纪 20 年代根据大量含氧酸盐的结构资料,总结了关于离子化合物的结构的经验规则[46]. 这些结构规则对于无机盐离子化合物的结构化学规律的总结和研究起着重大的推动作用. 其中电价规则则是结构规则的核心. 电价规则可概述为:在一个稳定的离子化合物的结构中,每一阴离子的电价等于或近似等于从邻近的阳离子至该阴离子的各静电键强度(简称键强)的总和

$$V = \sum_i \zeta_i = \sum_i \frac{v_i}{n_i} \tag{9.17}$$

式中 V 为阴离子的电价数(元素的原子价),ζ_i 是 i 种阳离子至每一配位阴离子的

静电键强度,它定义为 v_i/n_i(其中 v_i 是 i 种阳离子的电价数,n_i 为 i 种阳离子对周围近邻阴离子的配位数).

在鲍林电价规则的基础上,进一步发展成为键价理论[47~51],使鲍林电价规则向更定量方向发展.

鲍林的电价规则中的键强及键强总和,在键价理论中称为键价及键价总和. 键价有正价和负价之分,键价总和对正离子和负离子均可适用. 鲍林电价规则将正离子的电价均匀地分配在与其相连接的阴离子诸键上,这是电价规则主要的不足之处. 键价理论正是在这一点上弥补了电价规则的缺陷,进行了发展. 键价理论在保持电价规则中键强总和与原子价相关这一原理前提下,允许正离子或负离子所连接的诸键的键价作不均匀的分配. 在键价理论中的键价高低是键的强弱的量度,键价愈高,其键长愈短. 长键对应于低键价,短键对应于高键价.

9.10.2　键价理论的经验参数

根据键价理论,原子的电价将分配在它所参与的诸键上,使每个键均具有一定的键价 v,并符合加和规则,即符合每个原子所连接的诸键的键价之和等于该原子的原子价,而键价与键长密切相关,根据大量的离子键化合物的结构资料,布朗(Brown)提出了键价与键长的指数关系:

$$v = (r/r_0)^{-N} \tag{9.18}$$

或

$$v = \exp\left(-\frac{r - r_0}{B}\right) \tag{9.19}$$

式中 v 为键价,r 为键长,r_0 与 N(或 r_0 与 B)是与原子种类,价态有关系的经验常数(是根据大量已知结构资料拟合所得的常数),键价参数 r_0 是 $v=1$ 时的 r 值,故可称为单价键长. N 为大于 1 的正数值,N 越大,键价 v 随 r 的变化也就越敏感.

设 v_{ij} 为 i 与 j 两原子间的键价. 根据键价理论的加和规则,i 原子的原子价 V_i 等于 i 原子对邻近 j 原子键价 v_{ij} 的总和:

$$V_i = \sum_j v_{ij} \tag{9.20}$$

各种不同价态的阳离子与 O,F,Cl,Br,I,S,N,C 等元素间所生成的键,拟合出的 r_0,N,B 值按阳离子的原子序排列见表 9.7(a)~表 9.7(d). 表中元素后面括号中的罗马数字代表具有不同价态阳离子的价态.

例如:高 T_C 超导相 $YBa_2Cu_3O_7$ 属正交晶系[52],空间群为 $Pmmm$,点阵常数 $a=3.893$Å,$b=3.813$Å,$c=11.687$Å,T_C 转变温度 93K. 用里特沃尔德法拟合得结构参数见表 9.8,其原子间距即键长见表 9.9,晶体结构见图 9.13.

应用键价与键长的指数关系式(9.18),从表 9.7 查得,Y^{3+},Ba^{2+},Cu^{2+} 对 O 的参数值 r_0 与 N 分别为

表 9.7(a) 金属阳离子与氧成键的 r_0/Å,*N* 和 *B* 值[49]

与氧成键	r_0	N	B	与氧成键	r_0	N	B
H	0.87	2.2		Mn(Ⅶ)	1.780	(5.43)	
Li-B	1.378	4.065		Mn(Ⅳ)	(1.774)	(5.2)	
Li	1.292		0.48	Mn(Ⅲ)	1.769	5.5	
Be	1.374		0.38		1.75		0.40
B	1.366		0.37	Mn(Ⅱ)	1.798	5.6	
C	1.37	4.4		Fe(Ⅲ)	1.780	5.7	
	1.40		0.26		1.74		0.38
N	1.43	4.0		Fe(Ⅱ)	1.764	5.5	
	1.41		0.39	Co(Ⅳ)	(1.770)	(5.7)	
Na-S(Ⅵ)	1.622	4.29		Co(Ⅱ)	1.727	5.6	
Na	1.661		0.44		1.655		0.42
Mg	1.636		0.42	Ni(Ⅱ)	1.680	(5.4)	
Al	1.644		0.38	Cu(Ⅱ)	1.718	6.0	
Si	1.63		0.36		1.65		0.40
P	1.62		0.36	Zn(Ⅱ)-As(Ⅴ)	1.746	6.05	
S(Ⅵ)	1.614		0.36	Zn(Ⅱ)	1.675		0.39
S(Ⅳ)	1.629	4.6		Ga(Ⅲ)	1.73		0.38
Cl(Ⅶ)	1.622	4.7		Ge(Ⅳ)	1.75		0.33
K	2.276	9.1		As(Ⅴ)	1.77		0.41
	1.84		0.48	Se(Ⅵ)	1.775	5.0	
Ca	1.909	5.4		Se(Ⅳ)	1.796	4.0	
	1.896		0.41	Rb	2.220	7.0	
Sc	1.865	5.4		Sr	2.143	7.0	
	1.877		0.35	Y(Ⅲ)	2.070	7.0	
	1.890		0.336		2.047		0.340
Ti(Ⅳ)	1.806	5.2		Zr(Ⅳ)	1.950	6.0	
	1.78		0.43	Zr(Ⅲ-Ⅳ)	1.962		0.326
Ti(Ⅲ-Ⅳ)	1.823		0.324	Nb(Ⅴ)	1.907	5.0	
Ti(Ⅲ-Ⅳ)	(1.789)	(5.2)		Nb(Ⅲ-Ⅳ)	1.921		0.319
V(Ⅴ)	1.791	5.1		Mo(Ⅱ-Ⅵ)	1.882	6.0	
	1.77		0.34	Mo(Ⅴ-Ⅵ)	1.872		0.290
	1.81		0.34	Mo(Ⅲ-Ⅵ)	1.890		0.314
V(Ⅲ-Ⅴ)	1.790		0.319	Mo(Ⅵ)	1.90		0.33
V(Ⅳ-Ⅴ)	1.770	(5.2)			1.882	6.0	
V(Ⅲ)	(1.762)	(5.2)		Mo(Ⅱ)	1.835	5.0	
Cr(Ⅵ)	1.787	(5.0)		Ag(Ⅰ)	1.946	7.4	
	1.79		0.34	Cd	1.990	7.4	
Cr(Ⅲ-Ⅵ)	1.772		0.315	In(Ⅲ)	1.959	(7.0)	
Cr(Ⅴ)	(1.769)	(5.2)		Sn(Ⅳ)	1.955	8.1	
Cr(Ⅳ)	(1.770)	(5.2)		Sn(Ⅱ)	1.860	4.5	
Cr(Ⅲ)	1.733	(5.2)					

续表

与氧成键	r_0	N	B	与氧成键	r_0	N	B
Sb(Ⅴ)	1.911	(6.0)		Hf(Ⅳ)	(1.950)	(6.0)	
Sb(Ⅲ)	1.910	4.5			1.955		0.325
Te(Ⅵ)	1.911	(7.0)		Ta(Ⅴ)	(1.907)	(5.0)	
Te(Ⅳ)	1.933	4.5		Ta(Ⅲ－Ⅴ)	1.918		0.318
I(Ⅶ)	(1.942)	(5.8)		W(Ⅵ)	1.904	6.0	
I(Ⅴ)	1.967	4.5			1.91		0.36
Xe(Ⅵ)	1.971	4.5		W(Ⅲ－Ⅵ)	1.898		0.315
Cs	2.335	6.6		Re(Ⅶ)	1.910	6.0	
Ba	2.297	7.0		Hg(Ⅱ)	1.983	6.5	
La(Ⅲ)	2.167	6.5		Tl(Ⅲ)	2.000	6.0	
	2.200		0.339	Tl(Ⅰ)	2.100	6.0	
Ce(Ⅳ)	2.117		0.326	Pb(Ⅱ)	2.044	5.5	
Ce(Ⅲ)	2.160	6.5		Bi(Ⅲ)	2.010	5.0	
	2.180		0.338	Ac(Ⅲ)	2.29		0.35
Pr(Ⅳ)	2.099		0.325	Th(Ⅳ)	2.181		0.35
Pr(Ⅲ)	2.150	6.5		Pa(Ⅴ)	2.11		0.35
	2.164		0.338	Pa(Ⅳ)	2.147		0.35
Nd(Ⅲ)	2.137	6.5		U(Ⅵ)	2.059	4.3	
	2.147		0.337		2.083		0.35
Pm(Ⅲ)	2.120	6.5		U(Ⅴ)	2.10		0.35
	2.132		0.337	U(Ⅳ)	2.126		0.35
Sm(Ⅲ)	2.107	6.5		Np(Ⅶ)	2.06		0.35
	2.118		0.337	Np(Ⅵ)	2.07		0.35
Eu(Ⅲ)	2.090	6.5		Np(Ⅴ)	2.09		0.35
	2.106		0.337	Np(Ⅳ)	2.110		0.35
Gd(Ⅲ)	2.077	6.5		Pu(Ⅶ)	2.05		0.35
	2.096		0.335	Pu(Ⅵ)	2.06		0.35
Tb(Ⅳ)	2.017		0.325	Pu(Ⅴ)	2.08		0.35
Tb(Ⅲ)	2.065	6.5		Pu(Ⅳ)	2.094		0.35
	2.080		0.335	Pu(Ⅲ)	2.142		0.35
Dy(Ⅲ)	2.053	6.5		Am(Ⅵ)	2.05		0.35
	2.067		0.335	Am(Ⅴ)	2.07		0.35
Ho(Ⅲ)	2.041	6.5		Am(Ⅳ)	2.083		0.35
	2.054		0.335	Am(Ⅲ)	2.131		0.35
Er(Ⅲ)	2.029	6.5		Cm(Ⅳ)	2.077		0.35
	2.041		0.335	Cm(Ⅲ)	2.117		0.35
Tm(Ⅲ)	2.020	6.5		Bk(Ⅳ)	2.067		0.35
	2.028		0.335	Bk(Ⅲ)	2.103		0.35
Yb(Ⅲ)	2.012	6.5		Cf(Ⅳ)	2.056		0.35
	2.016		0.335	Cf(Ⅲ)	2.089		0.35
Lu(Ⅲ)	2.004	6.5		Es(Ⅲ)	2.075		0.35
	2.004		0.333				

表 9.7(b) 金属阳离子与氟成键的 r_0/Å, N 和 B 值[49]

与氟成键	r_0	N	B	与氟成键	r_0	N	B
Li–B	1.288	3.9		Eu(Ⅲ)	1.933		0.40
C	1.288	4.4		Gd(Ⅲ)	1.916		0.40
Na–S(Ⅵ)	1.532	4.29		Tb(Ⅳ)	1.878		0.40
S(Ⅳ)	1.550	3.8		Tb(Ⅲ)	1.903		0.40
K	1.420	3.27		Dy(Ⅲ)	1.889		0.40
Ca	1.889	6.0		Ho(Ⅲ)	1.879		0.40
Ti(Ⅳ)	1.776	6.7		Er(Ⅲ)	1.869		0.40
Cr(Ⅲ)	1.770	6.5		Tm(Ⅲ)	1.859		0.40
Mn(Ⅲ)	1.69	5.5		Yb(Ⅲ)	1.851		0.40
Mn(Ⅱ)	1.72	5.6		Lu(Ⅲ)	1.843		0.40
Cu(Ⅱ)	2.05	5.6		Hf(Ⅳ)	1.820		0.40
Zn(Ⅱ)–Se(Ⅵ)	1.605	4.69		Re(Ⅴ)	1.77	4.5	
Se(Ⅳ)	1.87	4.0		Pt(Ⅴ)	1.868	5.0	
Rb	1.81	4.48		Au(Ⅴ)	1.80	5.1	
Sr	1.81	4.48		Ac(Ⅲ)	2.10		0.40
Nb(Ⅴ)	1.81	4.48		Th(Ⅳ)	2.049		0.40
Mo(Ⅵ)	1.81	4.48		Pa(Ⅴ)	2.007		0.40
Ru(Ⅴ)	(1.818)	(10)		Pa(Ⅳ)	2.025		0.40
Rh(Ⅴ)	1.79	5.5		U(Ⅵ)	1.981		0.40
Pd(Ⅳ)	1.758	5.5		U(Ⅴ)	1.988		0.40
In(Ⅲ)	1.835	6.3		U(Ⅳ)	2.002		0.40
Sn(Ⅳ)	1.846	6.3		U(Ⅲ)	2.023		0.40
Sn(Ⅱ)	1.739	3.5		Np(Ⅵ)	1.968		0.40
Sb(Ⅴ)	1.83	7.3		Np(Ⅴ)	1.973		0.40
Sb(Ⅲ)	1.772	3.7		Np(Ⅳ)	1.985		0.40
Te(Ⅵ)	1.820	6.3		Np(Ⅲ)	2.004		0.40
Te(Ⅳ)	1.779	3.5		Pu(Ⅵ)	1.956		0.40
I(Ⅶ)	1.820	6.3		Pu(Ⅴ)	1.960		0.40
I(Ⅴ)	1.81	3.5		Pu(Ⅳ)	1.969		0.40
Xe(Ⅵ)	1.838	3.33		Pu(Ⅲ)	1.992		0.40
Xe(Ⅳ)	1.82	3.8		Am(Ⅵ)	1.946		0.40
Xe(Ⅱ)	1.94	6.0		Am(Ⅴ)	1.949		0.40
Cs	1.904	4.61		Am(Ⅳ)	1.955		0.40
Ba	1.906	4.5		Am(Ⅲ)	1.978		0.40
La(Ⅲ)	2.024		0.40	Cm(Ⅳ)	1.942		0.40
Ce(Ⅳ)	1.974		0.40	Cm(Ⅲ)	1.961		0.40
Ce(Ⅲ)	2.003		0.40	Bk(Ⅳ)	1.931		0.40
Pr(Ⅲ)	1.989		0.40	Bk(Ⅲ)	1.950		0.40
Nd(Ⅲ)	1.975		0.40	Cf(Ⅳ)	1.921		0.40
Pm(Ⅲ)	1.960		0.40	Cf(Ⅲ)	1.940		0.40
Sm(Ⅲ)	1.944		0.40				

表 9.7(c)　金属阳离子与氯、溴成键的 r_0/Å, N 和 B 值[49]

与氯成键	r_0	N	B	与氯成键	r_0	N	B
Cr(Ⅲ)	2.03	5.2		Lu(Ⅲ)	2.328		0.40
Fe(Ⅲ)	2.07	(5.2)		Hg(Ⅱ)	2.21	6.5	
Cu(Ⅱ)	1.985	5.2		Ac(Ⅲ)	2.60		0.40
Rb	2.310	5.6		Th(Ⅳ)	2.52		0.40
Cd	2.186	(6.0)		Pa(Ⅴ)	2.45		0.40
Cs	3.02	12.8		Pa(Ⅳ)	2.49		0.40
La(Ⅲ)	2.512		0.40	U(Ⅵ)	2.42		0.40
Ce(Ⅲ)	2.490		0.40	U(Ⅴ)	2.43		0.40
Pr(Ⅲ)	2.469		0.40	U(Ⅳ)	2.47		0.40
Nd(Ⅲ)	2.459		0.40	U(Ⅲ)	2.494		0.40
Pm(Ⅲ)	2.449		0.40	Np(Ⅴ)	2.42		0.40
Sm(Ⅲ)	2.433		0.40	Np(Ⅳ)	2.46		0.40
Eu(Ⅲ)	2.422		0.40	Np(Ⅲ)	2.476		0.40
Gd(Ⅲ)	2.412		0.40	Pu(Ⅳ)	2.44		0.40
Tb(Ⅲ)	2.394		0.40	Pu(Ⅲ)	2.457		0.40
Dy(Ⅲ)	2.384		0.40	Am(Ⅲ)	2.448		0.40
Ho(Ⅲ)	2.368		0.40	Cm(Ⅲ)	2.437		0.40
Er(Ⅲ)	2.357		0.40	Bk(Ⅲ)	2.423		0.40
Tm(Ⅲ)	2.347		0.40	Cf(Ⅲ)	2.409		0.40
Yb(Ⅲ)	2.338		0.40				
与溴成键	**r_0**	**N**	**B**	**与溴成键**	**r_0**	**N**	**B**
Rb	2.765	6.4		Yb(Ⅲ)	2.488		0.40
Cd	2.211	4.6		Lu(Ⅲ)	2.479		0.40
La(Ⅲ)	2.659		0.40	Pb(Ⅱ)	2.57	6.2	
Ce(Ⅲ)	2.646		0.40	Ac(Ⅲ)	2.75		0.40
Pr(Ⅲ)	2.628		0.40	Th(Ⅳ)	2.68		0.40
Nd(Ⅲ)	2.611		0.40	Pa(Ⅴ)	2.58		0.40
Pm(Ⅲ)	2.594		0.40	Pa(Ⅳ)	2.66		0.40
Sm(Ⅲ)	2.579		0.40	U(Ⅳ)	2.60		0.40
Eu(Ⅲ)	2.567		0.40	U(Ⅲ)	2.64		0.40
Gd(Ⅲ)	2.559		0.40	Np(Ⅲ)	2.62		0.40
Tb(Ⅲ)	2.541		0.40	Pu(Ⅲ)	2.60		0.40
Dy(Ⅲ)	2.530		0.40	Am(Ⅲ)	2.59		0.40
Ho(Ⅲ)	2.518		0.40	Cm(Ⅲ)	2.58		0.40
Er(Ⅲ)	2.508		0.40	Bk(Ⅲ)	2.56		0.40
Tm(Ⅲ)	2.498		0.40	Cf(Ⅲ)	2.55		0.40

表 9.7(d) 金属阳离子与碘、硫、氮、碳成键的 r_0/Å, N 和 B 值[49]

与碘成键	r_0	N	B	与碘成键	r_0	N	B
Rb	2.913	6.4		Tb(Ⅲ)	2.772		0.40
Ag(Ⅰ)	1.88	3.34		Dy(Ⅲ)	2.764		0.40
Cd	2.383	4.6		Ho(Ⅲ)	2.759		0.40
Te(Ⅳ)	2.769	6.84	0.438	Er(Ⅲ)	2.750		0.40
La(Ⅲ)	2.877		0.40	Tm(Ⅲ)	2.740		0.40
Ce(Ⅲ)	2.866		0.40	Yb(Ⅲ)	2.735		0.40
Pr(Ⅲ)	2.850		0.40	Lu(Ⅲ)	2.731		0.40
Nd(Ⅲ)	2.835		0.40	Th(Ⅳ)	2.92		0.40
Pm(Ⅲ)	2.820		0.40	U(Ⅲ)	2.87		0.40
Sm(Ⅲ)	2.805		0.40	Np(Ⅲ)	2.85		0.40
Eu(Ⅲ)	2.793		0.40	Pu(Ⅲ)	2.84		0.40
Gd(Ⅲ)	2.784		0.40				
与硫成键	r_0	N	B	**与硫成键**	r_0	N	B
C	1.82	5.0		Mo(Ⅴ)	2.224	5.6	
N	1.69	5.6		Mo(Ⅳ)	2.201	5.0	
Na－P	2.133	5.38		Mo(Ⅲ)	2.167	5.8	
K	2.651	9		Pd(Ⅱ)	2.08	6	
Ca	2.28	(5)		Ag(Ⅰ)	2.08	5.8	
V(Ⅳ－Ⅴ)	2.217	5.6		Cd	2.27	6	
V(Ⅲ)	2.14	5.6		In(Ⅲ)	2.34	6.2	
Cr(Ⅱ－Ⅲ)	2.10	5.2		Sn(Ⅳ)	2.39	5.8	
Mn(Ⅱ－Ⅳ)	2.19	6.15		Sn(Ⅱ)	2.38	5.8	
Fe(Ⅲ)	2.138	5.35		Sb(Ⅲ－Ⅴ)	2.45	6	
Fe(Ⅱ)	2.064	5.35		Te(Ⅳ)	2.46	6.4	
	2.141	6.81		Te(Ⅱ)	2.37	5.7	
Co(Ⅲ)	1.98	(5)		Ba	2.297	7.0	
Co(Ⅱ)	1.90	(5)		Yb(Ⅲ)	2.26	4	
Ni(Ⅱ)	1.95	5.35		Lu(Ⅲ)	2.26	(4)	
Cu(Ⅱ)	2.095	7.15		Ta(Ⅴ)	2.35	5.8	
Cu(Ⅰ)	1.978	8.2		Hg	2.223	5	
Zn	2.08	(5)		Tl(Ⅰ)	2.22	5	
Ga	2.18	6.2		Pb(Ⅱ)	2.565	7.9	
Ge	2.21	(2.35)		Bi(Ⅲ)	2.6	8	
As(Ⅲ－Ⅴ)	2.28	4.3		Pt(Ⅱ)	2.06	(6)	
Mo(Ⅵ)	2.320	6.6					
与氮成键	r_0	N	B	**与氮成键**	r_0	N	B
P	1.70	4.8		Mo(Ⅳ)	1.926	(5)	
Mo(Ⅵ)	1.950	5.75		Mo(Ⅲ)	1.980	(13.4)	
Mo(Ⅴ)	1.893	5.1		Tl(Ⅲ)	2.10	6	
与碳成键	r_0	N	B	**与碳成键**	r_0	N	B
C	1.543	4.45		S(Ⅳ)	1.90	4.3	
N	1.462	4.0		Cr(Ⅴ)	2.02	6.2	
Na－S(Ⅵ)	1.869	4.29		Sn(Ⅳ)	2.17	3.5	

表 9.8　$YBa_2Cu_3O_7$ 结构参数[52]

原子	Y	Ba	Cu(1)	Cu(2)	O(2)	O(3)	O(4)	O(5)
x	0.5	0.5	0	0	0	0.5	0	0.5
y	0.5	0.5	0	0	0	0	0.5	0
z	0.5	0.185	0	0.361	0.155	0.381	0.381	0
$B/Å^2$	0.65	0.85	0.91	0.71	2.5	0.41	0.31	0.80

表 9.9　$YBa_2Cu_3O_7$ 原子间距[52]

离子对	原子间距/Å
Y－4O(4)	2.396
Y－4O(3)	2.361
Ba－4O(2)	2.747
Ba－2O(4)	3.003
Ba－2O(5)	2.881
Ba－2O(3)	2.981
Cu(1)－2O(2)	1.812
Cu(1)－2O(5)	1.947
Cu(2)－1O(2)	2.403
Cu(2)－2O(4)	1.921
Cu(2)－2O(3)	1.961

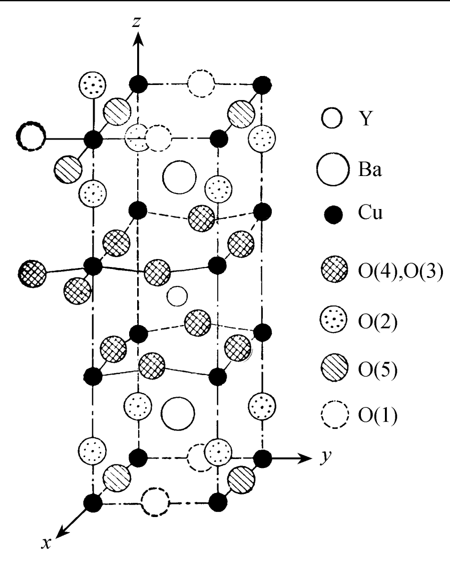


图 9.13　$YBa_2Cu_3O_7$ 晶体结构

	Y^{3+}	Ba^{2+}	Cu^{2+}
r_0/Å	2.070	2.297	1.718
N	7.0	7.0	6.0

从而计算得 Y,Ba,Cu,O 的原子价分别为

$$\mathrm{Y}:4\times\left(\frac{2.070}{2.396}\right)^{7}+4\times\left(\frac{2.070}{2.361}\right)^{7}=1.437+1.593=3.030$$

$$\mathrm{Ba}:4\times\left(\frac{2.297}{2.747}\right)^{7}+2\times\left(\frac{2.297}{3.003}\right)^{7}+2\times\left(\frac{2.297}{2.881}\right)^{7}+2\times\left(\frac{2.297}{2.981}\right)^{7}$$

$$=1.143+0.306+0.410+0.323=2.182$$

Cu 在结构中占据两种等效点系

$$\mathrm{Cu}(1):2\times\left(\frac{1.718}{1.812}\right)^{6}+2\times\left(\frac{1.718}{1.947}\right)^{6}=1.453+0.944=2.397$$

$$\mathrm{Cu}(2):\left(\frac{1.718}{2.403}\right)^{6}+2\times\left(\frac{1.718}{1.921}\right)^{6}+2\times\left(\frac{1.718}{1.961}\right)^{6}$$

$$=0.134+1.023+0.904=2.061$$

O 在结构中可占据的五种等效位置如下:

O(2)离子近邻有 1Cu(1)+1Cu(2)+4Ba,O(3)和 O(4)近邻有 2Cu(2)+2Y+2Ba,O(5)近邻有 2Cu(1)+4Ba,因此它们的原子价分别为 2.004,2.024,2.048 和 1.764. O(1)在正交晶系超导相中是空位.

从计算结果可见,除 Cu(1)价态偏高,O(5)价态偏低外,其他离子基本上与其正常的原子价是一致. 这个结果也是可以理解的,因为如果按正常价计算,氧的含量应为 6.5,而不应该接近于 7. 因此在 $YBa_2Cu_3O_7$ 的结构中应存在部分三价的 Cu^{3+},或是部分氧离子小于二价,而 O(5)价态低于 2,可能与氧离子在这个位置的占有率小于 1 有关.

9.10.3　键价经验关系式的简化

1. 离子键价的单参数关系式　应用式(9.18)和式(9.19)同样都可以计算离子的键价 v,但从表 9.7 可见,对不同的离子,式(9.19)中的 B 值接近于常数,经修正 B 取 0.37,其偏差不超过 0.05,而式(9.18)则不然. 取 B 为常数,式(9.19)优于式(9.18),计算离子的键价只需要一个常数 r_0.

从无机晶体结构数据库(Inorganic Crystal Structure Database, ICSD)中选择阳离子周围具有等键长、且相同的配位阴离子的化合物,如其配位数为 n,结合式(9.19)和式(9.20)可得:

$$v_{ij}=V_i/n=\exp\left(\frac{r_0'-r_{ij}}{0.37}\right)\tag{9.21}$$

从具有同一离子对不同化合物的结构数据,根据式(9.21),计算 r_0',而后取平均值,即可得出该离子对最佳的常数 r_0' 值. 从不同结构,同一离子所计算的 r_0' 值的标准偏差 σ',除了碱金属 $\sigma'\sim0.09$Å 外,其他离子在一般情况下 σ' 为 0.01 ~ 0.05Å. 对于某一离子对,当用于计算 r_0' 的阳离子周围离子数值超过 10 时,其标

准偏差 σ_e 通常不超过 0.01Å. 当用于计算 r'_0 的晶体结构剩余方差因子 R 小于 0.12 时,一般情况下 σ' 都较小. 然而碱金属离子 r'_0 的偏差却较大,这说明碱金属阳离子的周围配位情况存在有物理偏差,而不仅仅是实验误差.

根据简化后的键价与键长的经验关系式, i 原子的原子价 V_i 为:

$$V_i = \sum_j \exp\left(\frac{r'_0 - r_{ij}}{0.37}\right) \tag{9.22}$$

布朗等[50] 从 ICSD 数据库 15371 个不同阳离子配位的化合物中拟合计算出 750 个 r'_0 值. 其中 142 个比较可靠的按元素符号英文顺序排列的 r'_0 值见表9.10. 在表 9.10 中计算 r'_0 值所用的阳离子周围离子数目取值 $n \geq 10$, 标准偏差 $\sigma_e \leq$ 0.01Å.

表 9.10　$B = 0.37$, 键价参数 r'_0/Å 准标偏差 σ'/Å 和 n 值

离子对		$r'_0(\sigma_e)$	σ'	n^*	离子对		$r'_0(\sigma_e)$	σ'	n^*
Ag 1	O −2	1.842(9)	0.063	48 *R*	Cr 3	O −2	1.724(4)	0.022	37 *R*
Ag 1	S −2	2.119(7)	0.042	42 *R*	Cr 6	O −2	1.794(2)	0.020	80 *R*
Al 3	Cl −1	2.032(7)	0.037	30	Cs 1	Cl −1	2.791(10)	0.071	48 *R*
Al 3	F −1	1.545(2)	0.007	22 *R*	Cs 1	O −2	2.417(10)	0.078	60 *R*
Al 3	O −2	1.651(2)	0.037	397 *R*	Cu 1	I −1	2.108(10)	0.034	13
As 3	O −2	1.789(5)	0.023	24 *R*	Cu 1	S −2	1.898(3)	0.037	131 *R*
As 3	S −2	2.272(4)	0.022	26 *R*	Cu 2	F −1	1.594(4)	0.020	28 *R*
As 5	F −1	1.620(10)	0.038	16 *R*	Cu 2	O −2	1.679(2)	0.032	197 *R*
As 5	O −2	1.767(3)	0.028	86 *R*	Cu 2	S −2	2.054(5)	0.018	12
B 3	F −1	1.281(3)	0.009	11 *R*	D 1	O −2	0.927(6)	0.041	51 *R*
B 3	O −2	1.371(1)	0.019	436 *R*	Dy 3	O −2	2.001(9)	0.033	14 *R*
Ba 2	F −1	2.188(6)	0.031	30	Er 3	F −1	1.904(6)	0.018	10
Ba 2	O −2	2.285(4)	0.063	254 *R*	Er 3	O −2	1.988(7)	0.030	20 *R*
Ba 2	S −2	2.769(7)	0.062	88	Eu 2	S −2	2.584(10)	0.029	10
Be 2	F −1	1.281(4)	0.019	22 *R*	Eu 3	O −2	2.074(5)	0.016	11 *R*
Be 2	O −2	1.381(3)	0.019	43 *R*	Fe 2	O −2	1.734(3)	0.037	153 *R*
Bi 3	O −2	2.094(9)	0.061	52 *R*	Fe 3	C −2	1.689(10)	0.032	11
Bi 3	S −2	2.570(3)	0.015	20 *R*	Fe 3	F −1	1.679(5)	0.028	27
C 4	N −3	1.442(4)	0.017	18	Fe 3	O −2	1.759(3)	0.038	204 *R*
C 4	O −2	1.390(2)	0.017	72 *R*	Fe 3	S −2	2.149(6)	0.022	13 *R*
Ca 2	F −1	1.842(8)	0.031	15 *R*	Ga 3	O −2	1.730(3)	0.022	54 *R*
Ca 2	O −2	1.967(2)	0.052	450 *R*	Ga 3	S −2	2.163(4)	0.013	13 *R*
Cd 2	Cl −1	2.212(9)	0.030	12	Ge 4	O −2	1.748(2)	0.025	181 *R*
Cd 2	O −2	1.904(4)	0.035	93 *R*	Ge 4	S −2	2.217(4)	0.020	22 *R*
Cd 2	S −2	2.304(4)	0.014	15 *R*	H 1	N −3	0.885(6)	0.100	243 *R*
Cl 7	O −2	1.632(5)	0.029	30 *R*	H 1	O −2	0.882(3)	0.111	1443 *R*
Co 2	Cl −1	2.033(8)	0.026	11 *R*	Hg 2	O −2	1.972(9)	0.060	44 *R*
Co 2	O −2	1.692(5)	0.039	65 *R*	Hg 2	S −2	2.308(6)	0.027	20
Co 3	C −2	1.634(2)	0.007	10	Ho 3	O −2	2.025(5)	0.023	21 *R*
Cr 3	F −1	1.657(5)	0.018	16	I 5	O −2	2.003(8)	0.050	36 *R*

续表

离子对		$r'_0(\sigma_e)$	σ'	n^*	离子对		$r'_0(\sigma_e)$	σ'	n^*
In 3	F −1	1.792(9)	0.028	11	S 4	O −2	1.644(9)	0.033	16
In 3	O −2	1.902(8)	0.050	36 *R*	S 6	O −2	1.624(1)	0.019	243 *R*
In 3	S −2	2.370(3)	0.017	37 *R*	Sb 3	F −1	1.883(7)	0.023	13 *R*
K 1	Cl −1	2.519(8)	0.070	72	Sb 3	O −2	1.973(4)	0.026	37 *R*
K 1	F −1	1.992(7)	0.093	178	Sb 3	S −2	2.474(5)	0.050	87
K 1	O −2	2.132(4)	0.092	512	Sb 5	F −1	1.797(5)	0.024	24 *R*
La 3	O −2	2.172(5)	0.037	66 *R*	Sb 5	O −2	1.942(8)	0.057	47
La 3	S −2	2.643(5)	0.021	20	Sc 3	O −2	1.849(5)	0.027	34 *R*
Li 1	F −1	1.360(6)	0.038	44 *R*	Sc 3	S −2	2.321(5)	0.017	14
Li 1	O −2	1.466(3)	0.062	333	Se 4	O −2	1.811(5)	0.022	21 *R*
Mg 2	F −1	1.578(7)	0.026	15	Se 6	O −2	1.788(2)	0.011	23 *R*
Mg 2	O −2	1.693(3)	0.040	206 *R*	Si 4	C −4	1.883(1)	0.006	37
Mn 2	Cl −1	2.133(10)	0.037	16	Si 4	N −3	1.724(3)	0.014	20 *R*
Mn 2	F −1	1.698(5)	0.020	17 *R*	Si 4	O −2	1.624(1)	0.018	988 *R*
Mn 2	O −2	1.790(3)	0.033	173 *R*	Si 4	S −2	2.126(4)	0.013	12 *R*
Mn 3	O −2	1.760(5)	0.036	51 *R*	Sn 2	F −1	1.925(10)	0.037	16
Mn 4	O −2	1.753(6)	0.020	13 *R*	Sn 4	Cl −1	2.276(6)	0.018	11
Mo 6	O −2	1.907(2)	0.027	186 *R*	Sn 4	F −1	1.843(9)	0.032	13
N 3	O −2	1.361(9)	0.037	17 *R*	Sn 4	O −2	1.905(8)	0.043	29 *R*
N 5	O −2	1.432(2)	0.016	106 *R*	Sn 4	S −2	2.399(4)	0.020	22 *R*
Na 1	F −1	1.677(8)	0.089	126	Sr 2	O −2	2.118(6)	0.078	192
Na 1	O −2	1.803(3)	0.080	634 *R*	Ta 5	O −2	1.920(5)	0.044	66 *R*
Na 1	S −2	2.300(10)	0.056	31	Tb 3	O −2	2.032(5)	0.021	17 *R*
Nb 5	O −2	1.911(2)	0.031	228	Te 4	O −2	1.977(2)	0.019	60 *R*
Nd 3	O −2	2.105(5)	0.043	80	Te 6	O −2	1.917(8)	0.053	46 *R*
Ni 2	F −1	1.596(5)	0.020	18 *R*	Th 4	F −1	2.068(4)	0.014	11 *R*
Ni 2	O −2	1.654(4)	0.034	72 *R*	Ti 4	O −2	1.815(4)	0.037	107 *R*
P 5	N −3	1.704(4)	0.021	30 *R*	Tl 1	I −1	2.822(8)	0.033	19
P 5	O −2	1.617(1)	0.017	543 *R*	Tl 1	S −2	2.545(8)	0.057	48
P 5	S −2	2.145(10)	0.044	21 *R*	U 4	F −1	2.038(6)	0.019	11 *R*
Pb 2	O −2	2.112(4)	0.050	174 *R*	U 6	O −2	2.075(6)	0.046	62 *R*
Pb 2	S −2	2.541(6)	0.037	46 *R*	V 3	O −2	1.743(5)	0.019	18 *R*
Pb 4	O −2	2.042(8)	0.036	21	V 4	O −2	1.784(6)	0.027	24 *R*
Pr 3	O −2	2.138(10)	0.050	25 *R*	V 5	O −2	1.803(3)	0.031	91 *R*
Pt 2	C −2	1.760(8)	0.036	19	W 6	O −2	1.917(4)	0.040	84 *R*
Pt 4	O −2	1.879(10)	0.037	14	Y 3	O −2	2.019(9)	0.070	64 *R*
Rb 1	Cl −1	2.652(10)	0.052	25 *R*	Yb 3	O −2	1.965(9)	0.036	16 *R*
Rb 1	O −2	2.263(9)	0.096	128	Zn 2	Cl −1	2.027(8)	0.025	11
S 2	N −2	1.597(3)	0.008	11	Zn 2	O −2	1.704(3)	0.039	148 *R*
S 2	N −3	1.682(9)	0.039	17	Zr 4	F −1	1.846(7)	0.025	15 *R*
S 4	N −3	1.762(5)	0.027	27	Zr 4	O −2	1.928(3)	0.027	63 *R*

* n 为计算 r'_0 值所用阳离子周围的离子数目,标有 R 者为只取结构修正剩余方差因子 R 小于 0.12 的数据.

应用简化的键价与键长的关系式,计算 $YBa_2Cu_3O_7$ 超导相各离子的原子价. 从表 9.10 查得 Y^{3+}, Ba^{2+}, Cu^{2+} 对 O^{2-} 的键价参数 r'_0 分别为 2.019Å, 2.285Å 和 1.679Å. 原子间的键长取自参考文献[52], 见表 9.9, 从而计算得 Y, Ba, Cu, O 的原子价分别为:

Y 的近邻为 4O(3) +4O(4),

$$Y\text{ 的原子价} = 4\exp\left(\frac{2.019-2.361}{0.37}\right)+4\exp\left(\frac{2.019-2.396}{0.37}\right)$$
$$=1.587+1.444=3.031;$$

Ba 的近邻为 4O(2) +2O(3) +2O(4) +2O(5),

$$Ba\text{ 的原子价} = 4\exp\left(\frac{2.285-2.747}{0.37}\right)$$
$$+2\exp\left(\frac{2.285-2.981}{0.37}\right)+2\exp\left(\frac{2.285-3.003}{0.37}\right)$$
$$+2\exp\left(\frac{2.285-2.881}{0.37}\right)$$
$$=1.148+0.305+0.287+0.399=2.139;$$

Cu(1)的近邻为 2O(2) +2O(5)

$$Cu(1)\text{ 的原子价} = 2\exp\left(\frac{1.679-1.812}{0.37}\right)+2\exp\left(\frac{1.679-1.947}{0.37}\right)$$
$$=1.396+0.969=2.365,$$

Cu(2)的近邻为 1O(2) +2O(3) +2O(4),

$$Cu(2)\text{ 的原子价} = \exp\left(\frac{1.679-2.403}{0.37}\right)+2\exp\left(\frac{1.679-1.961}{0.37}\right)$$
$$+2\exp\left(\frac{1.679-1.921}{0.37}\right)$$
$$=0.141+0.933+1.040=2.114;$$

O(2)的近邻为 1Cu(1) +1Cu(2) +4Ba,

O(2)的原子价 =0.698 +0.141 +1.148 =1.987,

O(3)的近邻为 2Cu(2) +2Y +2Ba.

O(3)的原子价 =0.933 +0.793 +0.305 =2.031,

O(4)的近邻为 2Cu(2) +2Y +2Ba.

O(4)的原子价 =1.040 +0.722 +0.287 =2.049,

O(5)的近邻为 2Cu(1) +4Ba,

O(5)的原子价 =0.969 +0.798 =1.767.

所得结果与双参数的键价经验计算法(9.10.2 节)在误差范围内相一致.

2. 键价参数与元素周期表关系　键价参数 r_0 随离子在元素周期表位置的变

化,可以用式(9.23)计算. 其标准误差约小于0.013Å 或小于$3\sigma_e$.

$$r_0 = r_c + Ar_a + P - D - F \tag{9.23}$$

式中r_c和r_a值见表9.11(设定氧离子$r_a=0$),存在d电子的过渡金属离子(3~12族)$A=0.8$,其他元素离子$A=1.0$. P,D,F是阳离子含有非键的p、d和f电子的校正项.

表9.11　阳离子r_c/Å 值和阴离子r_a/Å 值

r_c, r_a	族＼周期	1	2	3	4	5	6	7
r_c/Å	1	0.870	1.466	1.802	2.126	2.267	2.438	2.5
	2		1.378	1.693	1.967	2.117	2.280	2.4
	3				1.849	2.014	2.170	2.07
	4				1.814	1.928	1.925	
	5				1.804	1.912	1.922	
	6				1.794	1.907	1.917	
	7				1.790	1.91	1.91	
	8				1.760	1.91	1.91	
	9				1.685	1.810	1.860	
	10				1.794	1.900	1.900	
	11				1.895	2.060	2.060	
	12				2.084	2.284	2.352	
	13		1.371	1.651	1.718	1.902	2.06	
	14		1.390	1.624	1.748	1.925	2.042	
	15		1.432	1.617	1.760	1.928	2.02	
	16		1.43	1.624	1.782	1.926	2.09	
	17		1.43	1.632	1.822	1.955	2.09	
	18		1.43	1.63	1.94	1.95	2.09	
r_a/Å	14		0.000					
	15		0.090	0.300				
	16		0.000*	0.490	0.600	0.800		
	17		-0.110	0.380	0.540	0.801		

* 任意设定值.

D值的校正项见表9.12,P和F的校正值分别由式(9.24)和式(9.25)计算:

$$P = 0.0175 \times (\text{阳离子所在周期数} - 2) \tag{9.24}$$

$$F = 0.016 \times f\text{电子数} \tag{9.25}$$

用式(9.23)计算所得的r_0值,虽与表9.10所列的数值不是十分一致,但对于标准偏差$\sigma_e > 0.01$Å 或计算所用的近邻数$n<10$的其余608离子对的计算值可能优于根据实验测定数据拟合的结果.

3. 键价参数间的线性关系　键价理论是根据大量晶体结构实验结果归纳出键价与键长的经验关系式. 对于未被实验测定的键价参数r_0值,一方面可用式

(9.23)估算. 另一方面也可以用键价参数间的线性关系来预测其他离子对的键价参数 r_0[51].

表 9.12　非键 d 电子校正项

d 电子数	D/Å	d 电子数	D/Å
0	0.0	6	0.033
1	0.020	7	-0.007
2	0.040	8	0.140
3	0.060	9	0.220
4	0.030	10	0.380
5	-0.005		

键长可用半径和来表示的假设,这意味着,给定配位数的某一原子 i 到两个原子,例如 j 和 k,的键长差等于 j 与 k 原子的半径差,它是一个常数. 在键价法中可把给定的配位数看成为“给定的成键数”,从式(9.19)可得:$r = r_0 - B\ln v$,因而键价参数的差值 $r_0(ij) - r_0(ik)$ 也应为常数.

根据大量氧化物、硫化物、氮化物、氟化物的晶体结构,拟合所得的键价参数 r_0,让 $r_0(iS)$,$r_0(iN)$ 和 $r_0(iF)$ 分别对 $r_0(iO)$ 作图,见图 9.14 所示. 它们是很好的直线关系[51]. 即某一阳离子 i 对 j 和 k 阴离子的键价参数 $r_0(ij)$ 和 $r_0(ik)$ 存在如下关系:

$$r_0(ij) = a_{jk} + b_{jk} r_0(ik) \tag{9.26}$$

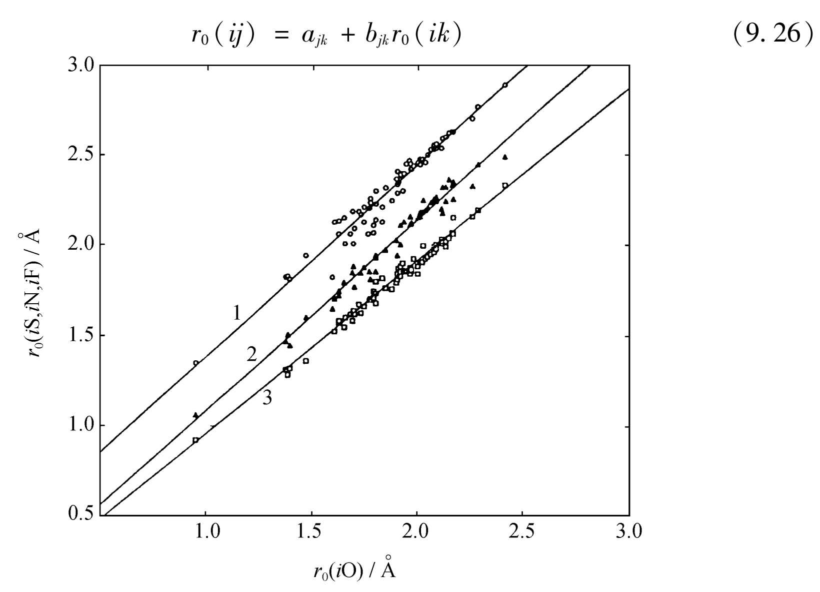


图 9.14　相同阳离子的硫化物(iS),氮化物(iN)和氟化物(iF)的键价参数 $r_0(i\text{S})$,$r_0(i\text{N})$ 和 $r_0(i\text{F})$ 对氧化物(iO)的键价参数 $r_0(i\text{O})$ 作图

1. ○硫化物; 2. ▲氮化物; 3. □氟化物

从表 9.7 和表 9.10 可见,氧化物晶体结构的数据充足,拟合得到的键价参数 r_0 可靠,氟化物、氯化物、硫化物次之,其他电负性较大,在化合物中可作为阴离子的 Br,I,Se,Te,N,P,As,H 等化合物的晶体数据比较少,因而可以利用部分实验数据,通过式(9.26),计算尚未被测定的键价参数 r_0. 表 9.13 是 12 种阴离子的 a_{jk} 和 b_{jk} 值. 可用表 9.13 左边一行阴离子-阳离子 i 的键价参数计算出顶上一行阴离子-阳离子 i 的键价参数,表中上一行为式(9.26)的常数 a_{jk},下一行为常数 b_{jk}.

例如从氧化物的键价参数计算氟化物的键价参数,根据式(9.26)

$$r_0(i\mathrm{F}) = 0.016 + 0.942 r_0(i\mathrm{O})$$

如果从氟化物的键价参数计算氧化物的键价参数,则

$$r_0(i\mathrm{O}) = -0.017 + 1.061 r_0(i\mathrm{F})$$

表 9.13　关系式 $r_0(ij) = a_{jk} + b_{jk} r_0(ik)$ 中的常数 a_{jk}(上一行)和 b_{jk}(下一行)

K \ j	O	S	Se	Te	F	Cl	Br	I	N	P	As	H
O	0.0	0.361	0.560	0.910	0.016	0.341	0.464	0.652	−0.006	0.524	0.543	−0.629
	1.0	1.049	1.014	0.936	0.942	1.020	1.034	1.048	1.077	1.010	1.041	1.243
S	−0.344	0.0	0.171	0.560	−0.321	−0.057	0.058	0.240	−0.410	0.176	0.185	−1.061
	0.953	1.0	0.982	0.903	0.903	0.991	1.006	1.020	1.037	0.962	0.992	1.185
Se	−0.552	−0.174	0.0	0.416	−0.500	−0.226	−0.100	0.071	−0.606	−0.020	0.020	−1.230
	0.986	1.018	1.0	0.914	0.928	1.008	1.018	1.035	1.065	0.990	1.006	1.192
Te	−0.972	−0.620	−0.455	0.0	−0.900	−0.660	−0.568	−0.411	−1.054	−0.459	−0.430	−1.803
	1.068	1.107	1.094	1.0	1.007	1.093	1.116	1.136	1.151	1.080	1.099	1.317
F	−0.017	0.355	0.539	0.894	0.0	0.330	0.449	0.628	0.007	0.503	0.523	−0.647
	1.061	1.107	1.078	0.993	1.0	1.079	1.098	1.117	1.124	1.073	1.104	1.316
Cl	−0.334	0.056	0.224	0.604	−0.306	0.0	0.113	0.294	−0.339	0.222	0.238	−0.994
	0.980	1.009	0.992	0.915	0.927	1.0	1.017	1.031	1.044	0.976	1.003	1.197
Br	−0.449	−0.058	0.099	0.509	−0.103	−0.111	0.0	0.158	−0.505	0.099	0.133	−1.116
	0.967	0.994	0.994	0.896	0.911	0.983	1.0	1.023	1.048	0.965	0.982	1.173
I	−0.622	−0.235	−0.068	−0.553	−0.562	−0.153	−0.154	0.0	−0.686	−0.030	−0.021	−1.313
	0.952	0.980	0.966	0.880	0.895	0.970	0.973	1.0	1.032	0.936	0.962	1.153
N	0.056	0.395	0.569	0.916	−0.006	0.325	0.482	0.665	0.0	0.495	0.538	−0.595
	0.923	0.964	0.939	0.869	0.890	0.958	0.954	0.969	1.0	0.955	0.974	1.142
P	−0.519	−0.183	0.020	0.425	−0.469	−0.227	−0.130	0.032	−0.518	0.0	0.071	−1.214
	0.990	1.040	1.010	0.926	0.932	1.025	1.036	1.068	1.047	1.0	1.003	1.207
As	−0.522	−0.186	−0.020	0.391	−0.473	−0.237	−0.135	0.022	−0.552	−0.071	0.0	−1.282
	0.961	1.008	0.994	0.910	0.906	0.997	1.108	1.040	1.026	0.997	1.0	1.197
H	0.506	0.506	1.032	1.369	0.492	0.830	0.951	1.139	0.521	1.062	1.071	0.0
	0.805	0.805	0.839	0.759	0.760	0.835	0.853	0.867	0.876	0.829	0.835	1.0

表 9.14 列出的是氧化物,氟化物和氯化物的键价参数 r_0,其中一部分是由结构数据直接推导出来的,缺乏实验数据部分是利用式(9.26)和表 9.13 的数值计算而得. 表 9.14 中约三分之一的键价参数在表 9.10 中已有报道. 其结果相互符

合得很好,大部分保留了表9.10的数值;除了 Ag^{+}—O 和 H—O 外,其他的键价参数 r_0 的差别也不超过0.02Å.

表9.14　氧化物、氟化物和氯化物的键价参数 r_0/Å

阳离子	O	F	Cl	阳离子	O	F	Cl
Ac^{III}	2.24	2.13	2.63	H^{I}	0.95	0.92	1.28
Ag^{I}	1.805	1.80	2.09	Hf^{IV}	1.923	1.85	2.30
Al^{III}	1.651	1.545	2.03	Hg^{I}	1.90	1.81	2.28
Am^{III}	2.11	2.00	2.48	Hg^{II}	1.93	1.90	2.25
As^{III}	1.789	1.70	2.16	Ho^{III}	2.023	1.908	2.401
As^{V}	1.767	1.62	2.14	I^{V}	2.00	1.90	2.38
Au^{III}	1.833	1.81	2.17	I^{VII}	1.93	1.83	2.31
B^{III}	1.371	1.31	1.74	In^{III}	1.902	1.79	2.28
Ba^{II}	2.29	2.19	2.69	Ir^{V}	1.916	1.82	2.30
Be^{II}	1.381	1.28	1.76	K^{I}	2.13	1.99	2.52
Bi^{III}	2.09	1.99	2.48	La^{III}	2.172	2.057	2.545
Bi^{V}	2.06	1.97	2.44	Li^{I}	1.466	1.360	1.91
Bk^{III}	2.08	1.96	2.46	Lu^{III}	1.971	1.876	2.361
Br^{VII}	1.81	1.72	2.19	Mg^{II}	1.693	1.581	2.08
C^{IV}	1.39	1.32	1.76	Mn^{II}	1.790	1.698	2.13
Ca^{II}	1.967	1.842	2.37	Mn^{III}	1.760	1.66	2.14
Cd^{II}	1.904	1.811	2.23	Mn^{IV}	1.753	1.71	2.13
Ce^{III}	2.151	2.036	2.52	Mn^{VII}	1.79	1.72	2.17
Ce^{IV}	2.028	1.995	2.41	Mo^{VI}	1.907	1.81	2.28
Cf^{III}	2.07	1.95	2.45	N^{III}	1.361	1.37	1.75
Cl^{VII}	1.632	1.55	2.00	N^{V}	1.432	1.36	1.80
Cm^{III}	2.23	2.12	2.62	Na^{I}	1.80	1.677	2.15
Co^{II}	1.692	1.64	2.01	Nb^{V}	1.911	1.87	2.27
Co^{III}	1.70	1.62	2.05	Nd^{III}	2.117	2.008	2.492
Cr^{II}	1.73	1.67	2.09	Ni^{II}	1.654	1.599	2.02
Cr^{III}	1.724	1.64	2.08	Os^{IV}	1.811	1.72	2.19
Cr^{VI}	1.794	1.74	2.12	P^{V}	1.604	1.521	1.99
Cs^{I}	2.42	2.33	2.79	Pb^{II}	2.112	2.03	2.53
Cu^{I}	1.593	1.6	1.85	Pb^{IV}	2.042	1.94	2.43
Cu^{II}	1.679	1.60	2.00	Pd^{II}	1.792	1.74	2.05
Dy^{III}	2.036	1.922	2.41	Pr^{III}	2.135	2.022	2.50
Er^{III}	2.010	1.906	2.39	Pt^{II}	1.768	1.68	2.05
Eu^{II}	2.147	2.04	2.53	Pt^{IV}	1.879	1.759	2.17
Eu^{III}	2.076	1.961	2.455	Pu^{III}	2.11	2.00	2.48
Fe^{II}	1.734	1.65	2.06	Rb^{I}	2.26	2.16	2.65
Fe^{III}	1.759	1.67	2.09	Re^{VII}	1.97	1.86	2.23
Ga^{III}	1.730	1.62	2.07	Rh^{III}	1.791	1.71	2.17
Gd^{III}	2.065	1.95	2.445	Ru^{IV}	1.834	1.74	2.21
Ge^{IV}	1.748	1.66	2.14				

续表

阳离子	O	F	Cl	阳离子	O	F	Cl
S^{IV}	1.644	1.60	2.02	Th^{IV}	2.167	2.07	2.55
S^{VI}	1.624	1.56	2.03	Ti^{III}	1.791	1.723	2.17
Sb^{III}	1.973	1.90	2.35	Ti^{IV}	1.815	1.76	2.19
Sb^{V}	1.942	1.80	2.30	Tl^{I}	2.172	2.15	2.56
Sc^{III}	1.849	1.76	2.23	Tl^{III}	2.003	1.88	2.32
Se^{IV}	1.811	1.73	2.22	Tm^{III}	2.000	1.842	2.38
Se^{VI}	1.788	1.69	2.16	U^{IV}	2.112	2.034	2.48
Si^{IV}	1.624	1.58	2.03	U^{VI}	2.075	1.966	2.46
Sm^{III}	2.088	1.977	2.466	V^{III}	1.743	1.702	2.19
Sn^{II}	1.984	1.925	2.36	V^{IV}	1.784	1.70	2.16
Sn^{IV}	1.905	1.84	2.28	V^{V}	1.803	1.71	2.16
Sr^{II}	2.118	2.019	2.51	W^{VI}	1.921	1.83	2.27
Ta^{V}	1.920	1.88	2.30	Y^{III}	2.014	1.904	2.40
Tb^{III}	2.049	1.936	2.427	Yb^{III}	1.985	1.875	2.371
Te^{IV}	1.977	1.87	2.37	Zn^{II}	1.704	1.62	2.01
Te^{VI}	1.917	1.82	2.30	Zr^{IV}	1.937	1.854	2.33

表9.15列出的是含阴离子溴、碘、硫、硒、碲、氮、磷、砷、氢的化合物的键价参数 r_0 总共639个，其中20余个(主要是硫化物)，在表9.10中已有报道，大部分符合得比较好，只有Tl—I和Tl—S的键价参数 r_0，在表9.15与表9.10的差别超过0.05Å. 一般说来，这些阴离子的电负性比氧、氟、氯离子小，由于阳离子的高价态不容易获得，通常为低价态的键价参数，但除了氢化物取观察与计算的平均值外(碱金属氢化物预期值低于观察值，电负性大的元素的氢化物的预期值大于观察值)，其他化合物键价参数随阳离子价态的变化不是很明显，在大部分情况下平均差别不超过0.03Å.

表9.15　溴化物、碘化物、硫化物、硒化物、碲化物、氮化物、磷化物、砷化物和氢化物的键价参数 r_0/Å

阳离子	Br	I	S	Se	Te	N	P	As	H
Ag	2.22	2.38	2.15	2.26	2.51	1.85	2.22	2.30	1.50
Al	2.20	2.41	2.13	2.27	2.48	1.79	2.24	2.32	1.45
As	2.32	2.54	2.26	2.39	2.61	1.93	2.34	2.41	1.56
Au	2.12	2.34	2.03	2.18	2.41	1.72	2.14	2.22	1.37
B	1.88	2.10	1.82	1.95	2.20	1.47	1.88	1.97	1.14
Ba	2.88	3.13	2.77	2.88	3.08	2.47	2.88	2.96	2.22
Be	1.90	2.10	1.83	1.97	2.21	1.50	1.95	2.00	1.11
Bi	2.62	2.84	2.55	2.72	2.87	2.24	2.63	2.72	1.97
C	1.90	2.12	1.82	1.97	2.21	1.47	1.89	1.99	1.10
Ca	2.49	2.72	2.45	2.56	2.76	2.14	2.55	2.62	1.83
Cd	2.35	2.57	2.29	2.40	2.59	1.96	2.34	2.43	1.66

续表

阳离子	Br	I	S	Se	Te	N	P	As	H
Ce	2.69	2.92	2.62	2.74	2.92	2.34	2.70	2.78	2.04
Co	2.18	2.37	2.06	2.24	2.46	1.84	2.21	2.28	1.44
Cr	2.26	2.45	2.18	2.29	2.52	1.85	2.27	2.34	1.52
Cs	2.95	3.18	2.89	2.98	3.16	2.53	2.93	3.04	2.44
Cu	1.99	2.16	1.86	2.02	2.27	1.61	1.97	2.08	1.21
Dy	2.56	2.77	2.47	2.61	2.80	2.18	2.57	2.64	1.89
Er	2.54	2.75	2.46	2.59	2.78	2.16	2.55	2.63	1.86
Eu	2.61	2.83	2.53	2.66	2.85	2.24	2.62	2.70	1.95
Fe	2.26	2.47	2.16	2.28	2.53	1.86	2.27	2.35	1.53
Ga	2.24	2.45	2.17	2.30	2.54	1.84	2.26	2.34	1.51
Gd	2.60	2.82	2.53	2.65	2.84	2.22	2.61	2.68	1.93
Ge	2.30	2.50	2.22	2.35	2.56	1.88	2.32	2.43	1.55
H	1.42	1.61	1.35	1.48	1.78	1.03	1.48	1.52	0.74
Hf	2.47	2.68	2.39	2.52	2.72	2.09	2.48	2.56	1.78
Hg	2.40	2.59	2.32	2.47	2.61	2.02	2.42	2.50	1.71
Ho	2.55	2.77	2.48	2.61	2.80	2.18	2.56	2.64	1.88
In	2.41	2.63	2.36	2.47	2.69	2.03	2.43	2.51	1.72
Ir	2.45	2.66	2.38	2.51	2.71	2.06	2.46	2.54	1.76
K	2.66	2.88	2.59	2.72	2.93	2.26	2.64	2.83	2.10
La	2.72	2.93	2.64	2.74	2.94	2.34	2.73	2.80	2.06
Li	2.02	2.22	1.94	2.09	2.30	1.61	2.04	2.11	1.31
Lu	2.50	2.72	2.43	2.56	2.75	2.11	2.51	2.59	1.82
Mg	2.28	2.46	2.18	2.32	2.53	1.85	2.29	2.38	1.53
Mn	2.26	2.49	2.20	2.32	2.55	1.87	2.24	2.36	1.55
Mo	2.43	2.64	2.35	2.49	2.69	2.04	2.44	2.52	1.73
Na	2.33	2.56	2.28	2.41	2.64	1.93	2.36	2.53	1.68
Nb	2.45	2.68	2.37	2.51	2.70	2.06	2.46	2.54	1.75
Nd	2.66	2.87	2.59	2.71	2.89	2.30	2.66	2.74	2.00
Ni	2.16	2.34	2.04	2.14	2.43	1.75	2.17	2.24	1.40
P	2.15	2.40	2.11	2.26	2.44	1.73	2.19	2.25	1.41
Pb	2.64	2.78	2.55	2.67	2.84	2.22	2.64	2.72	1.97
Pd	2.19	2.38	2.10	2.22	2.48	1.81	2.22	2.30	1.47
Pr	2.67	2.89	2.60	2.72	2.90	2.30	2.68	2.75	2.02
Pt	2.18	2.37	2.08	2.19	2.45	1.77	2.19	2.26	1.40
Rb	2.78	3.01	2.70	2.81	3.00	2.37	2.76	2.87	2.26
Re	2.45	2.61	2.37	2.50	2.70	2.06	2.46	2.54	1.75
Rh	2.25	2.48	2.15	2.33	2.55	1.88	2.29	2.37	1.55
Ru	2.26	2.48	2.16	2.33	2.54	1.88	2.29	2.36	1.61
S	2.17	2.36	2.07	2.21	2.45	1.74	2.15	2.25	1.38
Sb	2.50	2.72	2.45	2.57	2.78	2.12	2.52	2.60	1.77
Sc	2.38	2.59	2.32	2.44	2.64	1.98	2.40	2.48	1.68
Se	2.33	2.54	2.25	2.36	2.55	1.93	2.34	2.42	1.54
Si	2.20	2.41	2.13	2.26	2.49	1.77	2.23	2.31	1.47

续表

阳离子	Br	I	S	Se	Te	N	P	As	H
Sm	2.62	2.84	2.55	2.67	2.86	2.24	2.63	2.70	1.96
Sn	2.55	2.76	2.45	2.59	2.76	2.14	2.45	2.62	1.85
Sr	2.68	2.88	2.59	2.72	2.87	2.23	2.67	2.76	2.01
Ta	2.45	2.66	2.39	2.51	2.70	2.01	2.47	2.55	1.76
Tb	2.58	2.80	2.51	2.63	2.82	2.20	2.59	2.66	1.91
Te	2.53	2.76	2.45	2.53	2.76	2.12	2.52	2.60	1.83
Th	2.71	2.93	2.64	2.76	2.94	2.34	2.73	2.80	2.07
Ti	2.32	2.54	2.24	2.38	2.60	1.93	2.36	2.42	1.61
Tl	2.70	2.91	2.63	2.70	2.93	2.29	2.71	2.79	2.05
Tm	2.53	2.74	2.45	2.58	2.77	2.14	2.53	2.62	1.85
U	2.63	2.84	2.56	2.70	2.86	2.24	2.64	2.72	1.97
V	2.30	2.51	2.23	2.33	2.57	1.86	2.31	2.39	1.58
W	2.45	2.66	2.39	2.51	2.71	2.06	2.46	2.54	1.76
Y	2.55	2.77	2.48	2.61	2.80	2.17	2.57	2.64	1.86
Yb	2.51	2.72	2.43	2.56	2.76	2.12	2.53	2.59	1.82
Zn	2.15	2.36	2.09	2.22	2.45	1.77	2.15	2.24	1.42
Zr	2.48	2.69	2.41	2.53	2.67	2.11	2.52	2.57	1.79

9.10.4 键价理论的应用

键价理论是根据大量无机离子化合物的结构信息,归纳出来的键价与键长以及原子价的经验关系式. 不同作者[49~51]在不同时期所推导出来的键价参数(见表9.7,表9.10和表9.15)虽略有差异,但可相互参照. 键价理论有关的经验参数虽然尚不够准确,其推导经验参数的方法有也待进一步完善和发展,但它在结构化学和无机化学领域已得到广泛的应用[53]. 例如:

1. 协助确定轻原子或原子序相邻的原子在结构中的位置 轻原子,例如H,Li,Be等的X射线的原子散射因数很小. 相邻原子,例如硅铝酸盐中的Al与Si,它们的散射因数的差别很小,用X射线衍射方法有时难以确定和区别它们在结构中的占位. 根据键价理论的加和规则,比较元素的原子价和计算原子价,可以协助确定轻原子和相邻原子在结构中应占据的位置. 例如钨酸锂,由于锂和钨离子的X射线散射因子差别太大,难以用X射线衍射方法确定锂离子的位置,但可以比较Li^+离子可能占据位置的键价的计算,以确定结构中Li^+离子所占据的位置[54]. 硅酸盐中Al为+3价,Si为+4价. 如果根据键价理论的计算,某一位置的价电子为4的话,则该处应为Si原子所占据;如果所计算的价电子为3,则应为Al原子价占据[55].

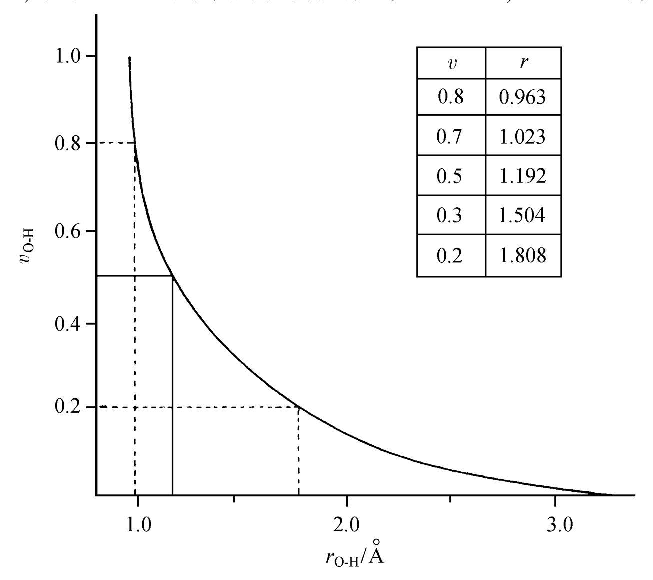
2. 鉴定结构分析结果和化学成分的正确性 由于键长与键价之间存在着良好的指数关系,其原子键价的总和应等于或接近等于该元素的原子价. 如果根据

晶体结构所计算得的键价总和与元素的原子价存在比较大的差异,则说明,所测得的晶体结构可能是不正确,或是该结构在测量条件下是不稳定的,或是对所得的结果未给以正确的解释,或是化学成分不正确,例如有些元素所计算得的原子价太低,这可能是由于在晶体结构测定过程中配位原子有丢失.

3. 判定和鉴别化合物中原子的价态　过渡金属具有不同的原子价,根据晶体结构和键价理论可以判定化合物中不同等效点位置的元素原子价. 例如,以硫酸氧四价钒化合物 $VOSO_4$ 与盐酸羟胺为原料,在水溶液中用 KOH 调节 pH≈4 的条件下,制得一种七配位的钒化合物$[VO(NH_2O_2)_2(NH_3O)H_2O]Cl$,在这一结构中已从原料的四价钒的 VO^{2+} 基团转化为五价钒的 VO^{3+} 基团[53]. 而同样以 $VOSO_4$ 为原料,与二亚乙基三胺在 30% 过氧化氢水溶液中化合,制得新的一种化合物 $V_5O_{11}(C_4H_{13}N_3)_3$,其中钒的价态分别为五价和四价混合态,判定分子中存在由 3 个(VO^{2+})与 2 个$(VO_4)^{3-}$基团组成的中性 V_5O_{11} 钒氧原子簇[53].

4. 畸变定理和不对称键型的应用　当平均键长保持不变,个别原子的键价对平均键价的任何偏离,都将引起平均键价的增加;或当平均键价保持不变,个别原子的键长对平均键长的任何偏离都将引起平均键长增加[53,56].

图9.15 是氢和氧的键长 r_{O-H} 和键价 v_{O-H} 的关系图,它是根据键长与键价的经验关系式(9.18)和表 9.7 氢与氧的键价参数 $r_0=0.87$Å,$N=2.2$ 计算而得的.



v	r
0.8	0.963
0.7	1.023
0.5	1.192
0.3	1.504
0.2	1.808

图 9.15　氢与氧的键价 v_{O-H} 与键长 r_{O-H} 的关系图

氢键在固态化学中是经常碰到的问题,氢原子的键价和应为 1,即它与两个氧成键时 $v_1+v_2=1$. 如果氢位于两个氧的中间,其键价各为 0.5,根据图 9.15 和所列

的计算数字,则氢—氧的键长应为 1.19Å,键长和 $r_1+r_2=2.38$Å,比氧离子直径短,这在常规情况下是比较少见的,由此可见,将对称氢键,看作是分子之间作用力并不合适. 同时把它们当作共价键处理也相当困难,因为氢原子难以提供二个价层轨道. 因此在通常情况下,氢键的键价是二八开($v_1=0.8$,$v_2=0.2$)的不对称氢键,对应的键长 $r_1=0.963$Å,$r_2=1.808$Å,$r_1+r_2=2.77$Å,与氧离子的直径相适应. 从氢—氧键的例子,说明了在氢的键价不变的情况下,当氢键二八开时,氢原子偏离等价的平均键长(1.19Å),导致了平均键长增长到 1.385Å. 键价法成功地概述了不对称氢键.

假如一个原子在大空腔的中心,等键长计算的键价总和低于该原子的价态,不满足键价总和规则. 根据畸变定理,当该原子离开空腔的中心,某些键长增加,另一些键长缩短,平均键长不变,各键价不等,键价总和增加,以使得符合该原子的价态. 如果空腔的尺寸为已知,则该原子的偏离范围可以预测.

5. 预测原子的初略位置　对于稳定的离子晶体,它们符合键价规则,阳离子与其近邻的阴离子必须具有合适的键长,以使得正负离子处于平衡状态. 当阳离子的位置为已知(例如占据无原子参数的特殊位置),在阴离子占据的等效点系被设定的情况下,可以根据键价理论预测出阴离子初略的原子参数.

6. 晶体结构稳定性的判据　根据键价加和规则. 围绕某一阳离子(或阴离子)的键价总和, 对于稳定的离子化合物等于该阳离子(或阴离子)的原子价(价电荷数). 一般情况下, 某一元素的键价总和愈接近该元素的正常原子价, 其稳定性愈高. 参考文献[57]基于键价加和规则, 并考虑晶体的整体效应提出:在非对称的单胞中, 全部原子的键价总和对所预期的原子价偏离的均方根作为化合物不稳定的指数 GⅡ:

$$G\text{Ⅱ} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N}\left\{\left(\sum_{j} V_{ij} - V_i\right)^2\right\}/N} \qquad (9.27)$$

式中, $\sum_j V_{ij}$ 为 j 个离子围绕 i 离子的键价总和; V_i 为 i 离子的预期原子价;N 为非对称单胞中离子 i 的总数, 例如 R_2BaCuO_5 化合物, 属正交晶系,空间群为 $Pnma$, 每单胞含 4 个化合式. $N=4$.

图 9.16 表示不同稀土 R 的 R_2BaCuO_5 系列化合物的不稳定指数 GⅡ随稀土离子 R^{3+} 半径的变化. 从图 9.16 可见:R = Yb, Tm, Er 的 GⅡ值最小, 它们是最稳定的. 随着 R^{3+} 离子半径的增加, 其稳定性下降. Sm_2BaCuO_5 是这一类型结构的 GⅡ值最大的化合物. 稀土离子半径大于 Sm^{3+} 的 R_2BaCuO_5 化合物, 它们不再形成 R_2BaCuO_5 型的晶体结构. 例如 Nd_2BaCuO_5 和 $La_{1.8}Ba_{1.2}CuO_5$ 的晶体结构转变为四方晶系, 空间群为 $P4/nmb$. 每单胞含 2 个化合式. 另一方面稀土离子半径最小的 Lu, 所形成 Lu_2BaCuO_5 化合物不稳定指数 GⅡ增加. 这表明在这一化合

物中可能存在比较大的应力.

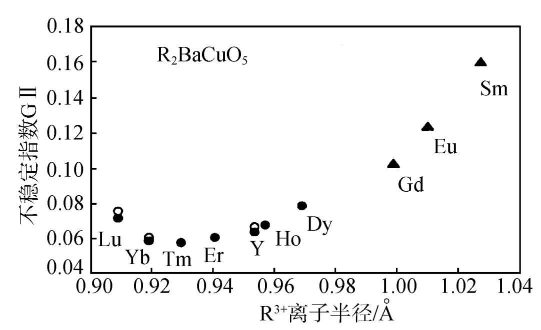


图 9.16　R_2BaCuO_5(R 为稀土)的不稳定指数 GⅡ与 R^{3+} 离子半径的关系
实圆圈●取自参考文献[57]
空圆圈○根据参考文献[58]与[59]的结构数据
实三角▲根据参考文献[60]与[61]的结构数据

7. 以键价匹配原则估计化合物的稳定性和水溶性　键价匹配原则表述为:稳定的结构中阳离子的特征键价(亦称酸强,Lewis acid strength)和阴离子的特征键价(亦称碱强,Lewis base streagth)近乎相等. 特征键价定义为用平均配位数除原子价,即

阳离子特征键价(酸强)v_a = 阳离子原子价/阳离子平均配位数

阴离子特征键价(碱强)v_b = 阴离子原子价/阴离子平均配位数

例如 Li^+ 的原子价为 1,其配位数可为 6,5,4 等,其键价为 1/6 ~1/4,或按统计所得的键价为 0. 15 ~0. 28 价单位(vu),一般可取其键价范围的统计平均值 0. 22 作为 Li^+ 离子的特征键价,即酸强. 大部分周期表 A 族元素的酸强见表 9. 16,实际酸强值约在表中所列数值的 20% ~30% 范围波动. 从表 9. 16 可见,在同一周期中酸强随族数增加而增加,在同一族中,酸强随周期数的增加而下降. 阳离子酸强的变化趋势与元素的电负性变化趋势相一致. 表 9. 17 是常见的部分过渡金属不同价态的阳离子特征键价.

阴离子和部分阴离子基团的特征键价见表 9. 18. 由于阴离子或阴离子基团的碱强浮动较大,在表 9. 18 中同时列出了最大的键价 v_m,v_m 的定义为用最小配位数除以阴离子的原子价. 阴离子基团的特征键价按下法计算,例如 PO_4^{3-},P 的原子价为 5 和配位数为 4,则P—O的键价为 5/4 =1. 25,考虑到 PO_4^{3-} 基团中每个 O^{2-} 离子尚可对外参与 3 个静电键,则其特征键价 v_b = (2 -1. 25)/3 =0. 25.

根据 Dent - Glasser 对各类硅酸盐形成的研究结果[62],按它们与酸强和碱强关系作图,如图 9. 17 所示的统计[53]. 图中 v_a/v_b =1 的中间一条实线代表阳离子与阴离子匹配良好,图中上部和下部两条线分别相应于 v_a/v_b =1. 67 和 0. 5. 实际

存在的化合物都在这两条斜线间的区域内,表明化合物存在的酸强和碱强的比值允许偏离1. 其容忍范围约为0.5与1.67之间.

表9.16 A族阳离子特征键价(酸强)/vu[53]

族Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ	Ⅳ	Ⅴ	Ⅵ	Ⅶ
H 0.8(授体)						
0.2(受体)						
Li 0.22	Be 0.50	B 0.88	C 1.30	N 1.75	O 2.10	F 2.60
Na 0.16	Mg 0.36	Al 0.63	Si 0.95	P 1.30	S 1.65	Cl 2.00
K 0.13	Ca 0.29	Ga 0.50	Ge 0.75	As 1.02	Se 1.30	Br 1.60
Rb 0.10	Sr 0.24	In 0.46	Sn 0.66	Sb 0.86	Te 1.06	I 1.26
Cs 0.08	Ba 0.20	Tl 0.44	Pb 0.60	Bi 0.75		

表9.17 部分过渡金属不同价态阳离子特征键价(酸强)/vu[53]

价态	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
7					1.60					
6				1.50		1.50				
5				1.25	1.25					
4		0.75		0.70	0.67					
3	0.50	0.50	0.50	0.33	0.50	0.50	0.50		0.75	
2		0.33	0.33		0.36	0.40	0.40	0.50	0.45	0.36

表9.18 部分阴离子和部分阴离子基团的特征键价(碱强)v_b 和最大的键价 v_m/vu[56]

v_b	v_m	阴离子或阴离子基团
0.50	2.00	O^{2-}
0.33	1.00	SiO_4^{4-}, BO_3^{3-}
0.25	0.75	PO_4^{3-}
0.22	0.67	CO_3^{2-}, HPO_4^{2-}
0.21	1.00	F^-
0.17	0.50	SO_4^{2-}, Cl^-, $H_2PO_4^-$
0.17	0.34	H_2O
0.11	0.33	NO_3^-
0.09	0.50	Br^-
0.08	0.25	ClO_4^-, BF_4^-
0.06	0.50	I^-

硫酸钠中的 Na^+ 的酸强 v_a 和 SO_4^{2-} 的碱强 v_b 分别为0.16和0.17,匹配甚佳,生成稳定的结构. $LiClO_4$ 中的 Li^+ 酸强 v_a 与 ClO_4^- 碱强 v_b 分别为0.22和0.08, $v_a/v_b=2.75$,偏离匹配容忍范围上限1.67,因此3个结晶水引入了晶体,以结晶水为中介,缓解了阳离子与阴离子直接键连的困难. 对于高氯酸铍,Be^{+2} 的酸强 $v_a=0.50$,$v_a/v_b=6.25$ 相差太大,致使水合晶体都不能形成.

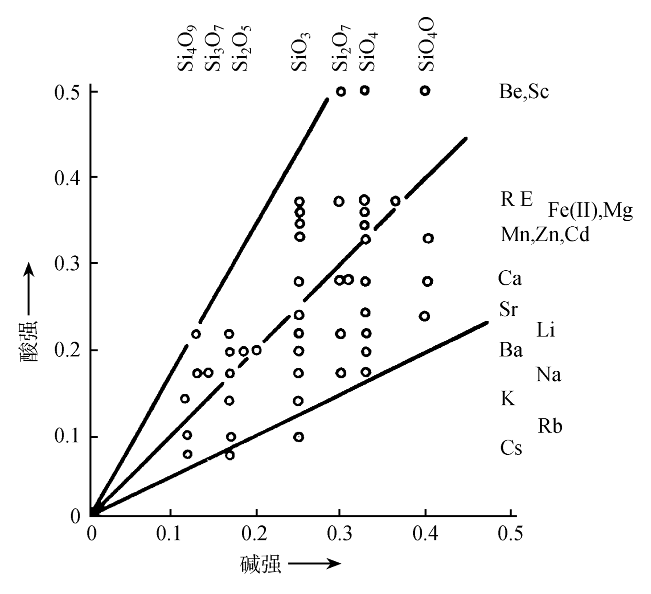


图 9.17　硅酸盐中的酸强与碱强之比[53]

化合物的水溶性与特征键价的关系：考虑到水的酸强和碱强均为 0.2vu，如果化合物中的阳离子和阴离子的特征键价都大于 0.2vu 时，一般不溶于水．如果化合物阳离子和阴离子的特征键价中至少有一种的数值接近或小于 0.2vu，且溶解自由能为负值时，则化合物可能是水溶性的．PO_4^{3-}，SiO_4^{4-}，AlO_4^{5-} 的 v_b 大于 SO_4^{2-} 和 ClO_4^- 的 v_b，其相应盐类前者的水溶性小于后者．

以上所讨论的特征键价与化合物形成的稳定性和水溶性的关系是一般情况下的经验归纳，在实际工作中可能将有不符合上述经验关系的情况．

8. 其他方面应用　固体的许多物理性质与其键价和键长密切相关．力常数和键能随键价的增加而加大[63]．用唯象方法，假设升温时能量均匀分配给所有的化学键，则长键长的弱键的增长要比短键长的强键的增长大，从而从键长可以预计热膨胀系数及其各向异性[64,65]．此外，键价理论对固态物质表面能的估算[66]以及催化过程机理的解释[67]等方面也获得应用．

参 考 文 献

[1]　Rietveld H M. Acta Cryst.，1967(**22**)：151

[2]　Rietveld H M. J. Appl. Cryst.，1969(**2**)：65

[3]　Von Dreele R B, Cheetham A K. Proc. Roy. Soc. A, London，1974(**338**)：311

[4]　Loopstra B O, Rietveld H M. Acta Cryst. B, 1969(**25**)：787

[5]　Cheetham A K, Taylor J C. J. Solid State Chem.，1977(**21**)：253

[6] Malmors G, Thomas J O. J. Appl. Cryst., 1977(**10**):7
[7] Young R A et al.. J. Appl,Cryst., 1977(**10**):262
[8] Khattak C P, Cox D E. J. Appl. Cryst., 1977(**10**):405
[9] Glazer A M et al.. J. Appl. Cryst., 1978(**11**):165
[10] Rietveld H M. The early days: a retrospective view "In" The Rietveld Method, Ed. by Young R A. Oxford: IUCr. Oxford University Press, 1995, 39 ~ 42
[11] Young R A. Procecdings of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction. Held at NBS, Maryland, June 1979, Spec. Publ., No 567, Washington, NBS 1980: 143 ~ 163
[12] Albinati A, Willis T M. J. Appl. Cryst., 1982(**15**):361
[13] 梁敬魁. 结构化学, 1985(**4**):241
[14] David W I F. J. Appl. Cryst., 1986(**19**):63
[15] Toraya H. J. Appl. Cryst., 1986(**19**):440
[16] Delhez R et al.. J. Appl. Cryst., 1986(**19**):459
[17] Lehmann M S et al.. J. Appl. Cryst., 1987(**20**):123
[18] Will B G et al.. J. Appl. Cryst., 1987(**20**):394
[19] Hill R J. J. Appl. Cryst., 1992(**25**):589
[20] Hill R J, Cranswick L M D. J. Appl. Cryst., 1994(**27**):802
[21] Young R A(Ed). The Rietveld Method. IUCr, Oxford University Press, 1995
[22] McCusker L B et al.. J. Appl. Cryst., 1999(**92**):36
[23] Young R A. Introduction to the Rietveld method "In" The Rietveld Method. Ed. by Young R A. Oxford: IUCr, Oxford University Press, 1995: 1 ~ 38
[24] Sakata M, Cooper M J. J. Appl. Cryst., 1979(**12**):554
[25] Cooper M J et al.. Proceeding of Symposium on Accuracy in Powder Diffraction. Held at NBS Maryland, June 1979, Spec. Publ. N. 567 Washington, NBS, 1980: 167 ~ 187
[26] Cooper M J. Acta Cryst. A, 1982(**38**):264
[27] Le Bail A et al.. Mater. Res. Bull., 1988(**23**):447
[28] Altomare A et al.. J. Appl. Cryst., 1995(**28**):738
[29] Prince E. Mathematical Aspects of Rietveld refinement "In" The Rietveld Method. Ed. by Young R A. Oxford: IUCr, Oxford University Press, 1995: 43 ~ 54
[30] Hill R J, Flack H D. J. Appl. Cryst., 1987(**20**):356
[31] Smith D K, Gorter. J. Appl. Cryst., 1991(**24**):369
[32] Harada J et al.. Acta Cryst. A, 1970(**26**):336
[33] 陆金生. X射线定量相分析进展. "In" X射线衍射学进展. 许顺生主编, 北京:科学出版社, 1986: 268 ~ 304
[34] Werner P E et al.. J. Appl. Cryst., 1979(**12**):107
[35] Hill R J, Howard C J. J. Appl. Cryst., 1987(**20**):467
[36] Bish D L, Howard S A. J. Appl. Cryst., 1988(**21**): 86
[37] Smith D K. Powder Diffraction, 1987(**2**):73

[38] 马礼敦. 理学 X 射线衍射仪用户协会论文选集,1996(**9**):1
[39] Rouse K D et al.. Acta Cryst. A, 1970(**26**):682
[40] Hewat A W. Acta Cryst. A, 1979(**35**): 248
[41] Delhez R et al.. Crystal imperfection broadening and peak shape in the Rietveld method "In" The Rietveld Method (Ed. by R. A. Young), IUCr,Oxford Univ. Press, 1995: 132 ~ 166
[42] Toraya H. Position-constrained and unconstrained powder-pattern decomposition method "In" The Rietveld Method(Ed. by R. A. Young), IUCr. Oxford Univ. Press, 1995: 254 ~ 275
[43] Thompson P et al.. J. Appl. Cryst., 1987(**20**):79
[44] Toraya H. Powder Diffraction, 1989(**4**):130
[45] Jacobson A J, Hutchison J L. J. Chem. Soc. Chem. Commum, 1976: 116
[46] Pauling L. J. Amer. Chem. Soc., 1929(**51**):1010
L. 鲍林著,卢嘉锡译. 化学键的本质. 上海:上海科技出版社,1966
[47] Brown I D, Shannon R D. Acta Cryst. A, 1973(**29**): 266
[48] Brown I D, Wu K K. Acta Cryst. B, 1976(**32**): 1957
[49] Brown I D. The Bond-valence method:An empirical approach to chemical structure and bonding "In" Structure and Bonding in Crystals vol. Ⅱ (Eds by O'Keeffe M and Navrotsky A), New York: Acad. Press Inc., 1981: 1 ~ 30
[50] Brown I D, Altermatt D. Acta Cryst. B, 1985(**41**):244
[51] Brese N E, O'Keeffe M. Acta Cryst. B, 1991(**47**):192
[52] Tang Y Q(唐有祺等). Intern. J. Modern Phys. B, 1972(**1**):295
[53] 邵美成. 鲍林规则与键价理论. 北京:高等教育出版社,1993
[54] Waltersson K. Acta Cryst. A, 1978(**34**):901
[55] Brown I D. Chem. Soc. Rev., 1978(**7**):359
[56] Brown I D. Acta Cryst. B, 1992(**48**):553; J. Appl. Cryst., 1996(**29**): 479
[57] Salinas-Sanchez A et al.. J. Solid State Chem., 1992(**100**): 201
[58] Pei S et al.. Acta Crystallogr. Sect. C, 1990(**46**): 1986
[59] Lightfoot P et al.. J. Solid State Chem., 1990(**89**): 385
[60] Schiffler S, Müller-Buschbaum H K. Z. Anorg. Allg. Chem., 1986(**540/541**): 243
[61] Campa J A et al.. Phys. Rev. B, 1988(**37**): 529
[62] Dent-Glasser L S. Z. Kristallogr., 1979(**149**):291
[63] Ziolkowski J, Dziembaj L. J. Solid State Chem., 1985(**57**): 291
[64] Khan A A. Acta Cryst. A, 1976(**32**):11
[65] Bolinski W, Ziolkowski J. J. Solid State Chem., 1991(**91**):82
[66] Ziolkowski J. Surface Soc., 1989(**209**):536
[67] Ziolkowski J et al.. J. Catal., 1990(**122**):126

汉英对照主题词索引

（以汉语拼音为序）

W

X

Y

化合式索引

说明:1. 索引表中按元素的英文顺序排列.

2. 每个化合物在索引表中一般情况下只列出一次,但个别情况也列出常用的化合式,例如:高 T_c 氧化物超导体 $Ba_2YCu_3O_7$ 除了在元素 Ba 一栏列出外,也在元素 Y 栏列出 $YBa_2Cu_3O_7$.

3. 离子化合物索引表中只在阳离子元素的一栏列出.

4. 金属键和共价键化合物索引表中一般只在原子价最低的元素一栏列出,铓系元素和锕系元素的原子价在索引表中作零价处理. 对于价态不明确的金属间化合物,特别是过滤金属化合物,在索引表不同元素的栏目中均将列出.

5. 对于多元化合物只在其中价态最低的元素一栏中列出,例如 $LiAlB_2O_5$ 化合式只在元素 Li 一栏列出.

6. 对于同一族的元素只在原子序最低的元素一栏中列出.

A

D

E

F

M

O

P

R

U

V

《现代物理基础丛书》已出版书目

按出版时间排序）（

1. 现代声学理论基础 马大猷 著 2004.03
2. 物理学家用微分几何 (第二版) 侯伯元，侯伯宇 著 2004.08
3. 数学物理方程及其近似方法 程建春 编著 2004.08
4. 计算物理学 马文淦 编著 2005.05
5. 相互作用的规范理论 (第二版) 戴元本 著 2005.07
6. 理论力学 张建树，等 编著 2005.08
7. 微分几何入门与广义相对论 (第二版.上) 梁灿彬，周彬 著 2006.01
8. 物理学中的群论 (第二版) 马中骐 著 2006.02
9. 辐射和光场的量子统计 曹昌祺 著 2006.03
10. 实验物理中的概率和统计 (第二版) 朱永生 著 2006.04
11. 声学理论与工程应用 朱海潮，等 编著 2006.05
12. 高等原子分子物理学 (第二版) 徐克尊 著 2006.08
13. 大气声学 (第二版) 杨训仁，陈宇 著 2007.06
14. 输运理论 (第二版) 黄祖洽 著 2008.01
15. 量子统计力学 (第二版) 张先蔚 编著 2008.02
16. 凝聚态物理的格林函数理论 王怀玉 著 2008.05
17. 激光光散射谱学 张明生 著 2008.05
18. 量子非阿贝尔规范场论 曹昌祺 著 2008.07
19. 狭义相对论 (第二版) 刘 辽，等 编著 2008.07
20. 经典黑洞和量子黑洞 王永久 著 2008.08
21. 路径积分与量子物理导引 侯伯元，等 著 2008.09
22. 量子光学导论 谭维翰 著 2009.01
23. 全息干涉计量 —— 原理和方法 熊秉衡，李俊昌 编著 2009.01
24. 实验数据多元统计分析 朱永生 编著 2009.02
25. 微分几何入门与广义相对论 (第二版.中) 梁灿彬，周彬 著 2009.03
26. 中子引发轻核反应的统计理论 张竞上 著 2009.03
27. 工程电磁理论 张善杰 著 2009.08

28. 微分几何入门与广义相对论(第二版.下)　梁灿彬, 周彬 著　2009.08
29. 经典电动力学　曹昌祺 著　2009.08
30. 经典宇宙和量子宇宙　王永久 著　2010.02
31. 高等结构动力学(第二版)　李东旭 编著　2010.09
32. 粉末衍射法测定晶体结构(第二版.上、下) 梁敬魁 编著　2011.03